

COMENTARIOS SOBRE SOLVENTES Y SOLUBILIDADES DE SUSTANCIAS ORGÁNICAS

por Carlos Eduardo Núñez

Texto libre y gratis para usos no lucrativos nombrando la fuente.

www.cenunez.com.ar

Voy a tratar de dar a continuación algunas ideas y hacer algunos comentarios para que el lector, que ha cursado materias de química, pueda unir aquellos conocimientos teóricos que ha adquirido en las aulas, con la cruel y cruda realidad del trabajo de mesada. Lo expreso de esta forma un tanto exagerada porque la teoría, necesariamente, es una especie de 'puesta en escena' de fenómenos simplificados, pero las cosas en la realidad son bastante más complejas e impredecibles. La química es una disciplina que si bien conoce las grandes leyes generales no la puede particularizar cuando la cantidad de variables aumentan significativamente, como es el caso de las drogas, los implementos, las limitaciones y las personas reales.

DEFINICIONES Y FUNDAMENTOS

Entenderemos genéricamente en estas líneas por solubilidad la capacidad de una sustancia para disolverse apreciablemente en otra. Así se dice que el azúcar es soluble en agua. Dejaré de lado la otra acepción, es decir la máxima solubilidad, o sea cuando se expresa que el ácido cítrico tiene una solubilidad de tantos gramos en agua.

El límite de cuando una sustancia es o no soluble en otra no es preciso, desde este punto de vista cualitativo del que vamos a hablar. Pero en general soluble se dice del butanol en agua que lo hace en 83 g/L, poco soluble se dice por ejemplo del ácido benzoico en agua que lo es en 3,4 g/L, e insoluble el propano que se disuelve solamente 0,08 g/L.

Miscibles se dice de dos líquidos que mezclados no presentan interfase, es decir que se han mezclado completamente. La miscibilidad es un caso particular de solubilidad. Es obvio que tanto la presión, pero particularmente la temperatura, tienen influencia en la mayor o menor solubilidad. Por lo tanto aquí aclaramos que se va a hablar de las condiciones normales de trabajo, es decir presión atmosférica y temperaturas entre 15 y 30°C.

Acerca del concepto de azeótropo: Cuando se destila una mezcla binaria de líquidos de composición química semejante, es frecuente que no suceda lo que parece lógico, es decir que al comienzo destile el líquido puro de menor punto de ebullición, que al final lo haga puro el menos volátil, y en los tiempos intermedios mezclas sucesivas de ambos, sino que a partir de una cierta temperatura pasa al destilado una mezcla de composición constante que se mantiene así mientras exista en el destilador proporción de ambos líquidos. Es en alguna medida como que si destilara una sustancia pura. A esta mezcla de composición constante se le llama azeótropo. Aunque los principales azeótropos son binarios hay también ternarios, es decir formados por tres líquidos distintos.

Con respecto a lo que se llama polaridad de una molécula, tiene que ver con el hecho natural de que hay moléculas asimétricas en las que por la concentración de electrones en sus átomos constituyentes, hay una mayor posibilidad estadística de que haya más en un lado que en otro en un instante dado. Y de esa manera, puesto que los electrones tienen carga y negativa, se forma lo que se llama un dipolo que es término químico para imán. Obviamente no hay imanes redondos porque tie-

ne que haber un desplazamiento asimétrico. De esta manera las moléculas con simetría espacial no forman dipolo y por lo tanto las sustancias por ellas formadas no son polares. Este fenómeno en si mismo no muestra nada, lo que sucede en la práctica es que estas diferencia de polaridades puede explicar gran parte de los fenómenos de solubilidad y por eso la usamos.

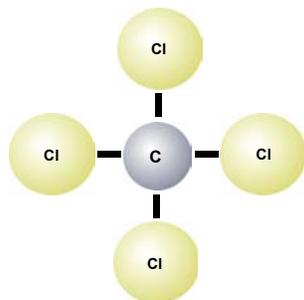
REGLAS PRÁCTICAS DE LA SOLUBILIDAD

Las reglas prácticas de la solubilidad son las siguientes

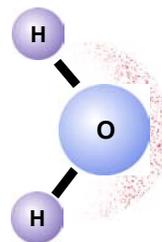
- Una sustancia es soluble en un solvente de acuerdo a su mayor o menos semejanza de funciones químicas con las moléculas de aquel.
- Una sustancia es más o menos soluble en un solvente en la medida que son similares sus polaridades.
- Una molécula será más soluble cuanto más pequeña sea.

Vamos a dar ejemplos de ello, pero antes se debe hacer notar que los dibujitos que hacemos son meras representaciones simbólicas de una realidad que es muchísimo más compleja, y que sirven solamente para acercarse un poco más al problema sin que sean una representación gráfica demostrativa en si misma de cómo funcionan las cosas.

Supongamos una sustancia como el tetracloruro de carbono que queremos saber si es soluble en agua:



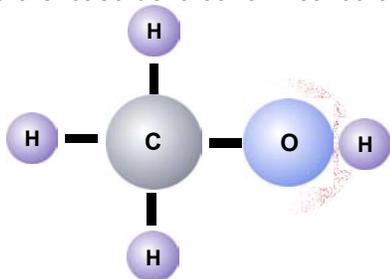
Tetracloruro de carbono



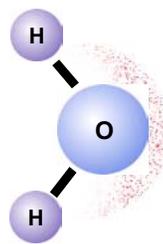
Agua

Observemos primeramente la semejanza de funciones químicas: no la hay, luego analicemos la semejanza de polaridades: el agua es muy polar (Los puntos rojos quieren representar el exceso de probabilidad de hallar electrones en este lado de la molécula) y el tetracloruro no lo es por su simetría que hace que los electrones se distribuyan uniformemente, y por último el tamaño del soluto que es pequeño: Las dos primeras características son negativas y la última positiva por lo que podemos concluir que el tetracloruro de carbono tendrá solamente una pequeña solubilidad en agua. Efectivamente, al agregarlo sobre el agua se forman dos fases (es líquido), pero si extraigo la fase acuosa ésta posee el olor característico a aquel.

Veamos ahora el caso del alcohol metílico con el agua



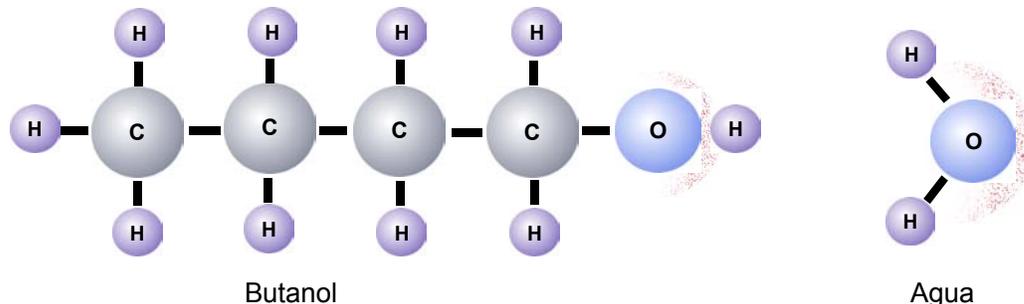
Metanol



Agua

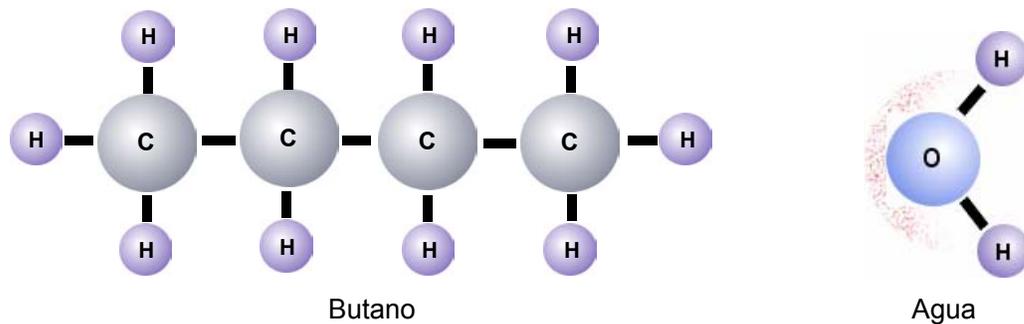
Observemos, primeramente que las dos moléculas son polares; además ambas tienen una función química idéntica que es el oxhidrilo, y por último el metanol es una molécula pequeña. Por lo tanto éste último tiene que ser muy soluble en agua. Efectivamente el metanol (líquido a temperatura ambiente), es miscible en agua.

Analicemos ahora el butanol:



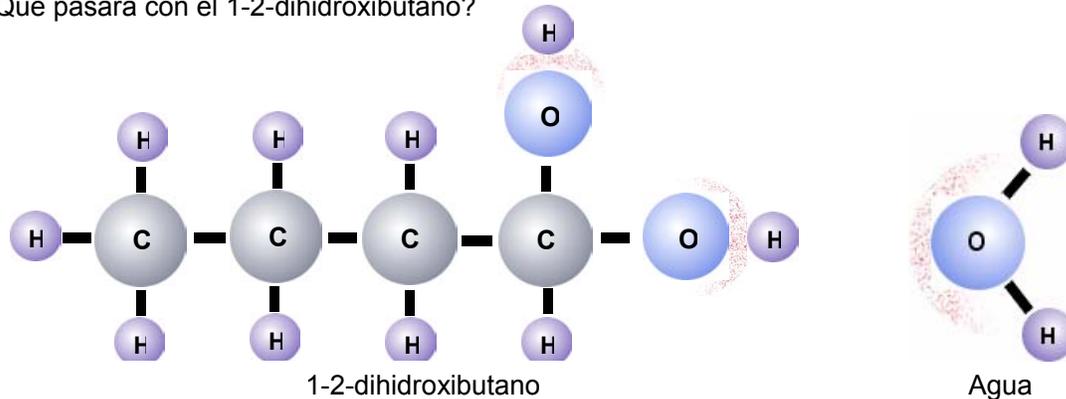
En principio las dos moléculas son polares, aunque hay que aclarar que la polaridad del butanol tiene que ser mucho menor que la del agua y el metanol, puesto que el diferencial de carga es el mismo pero se reparte en una molécula mucho mayor. Ambas moléculas tienen una función química común que es el oxhidrilo, pero además el butanol posee una cadena no polar opuesta al oxígeno y es una molécula bastante más grande que el metanol. La conclusión sería que es soluble pero mucho menos que éste último alcohol. Efectivamente el butanol no es miscible con el agua, aunque se solubiliza en un 8%.

Saquemos el oxhidrilo y analicemos el butano en agua:



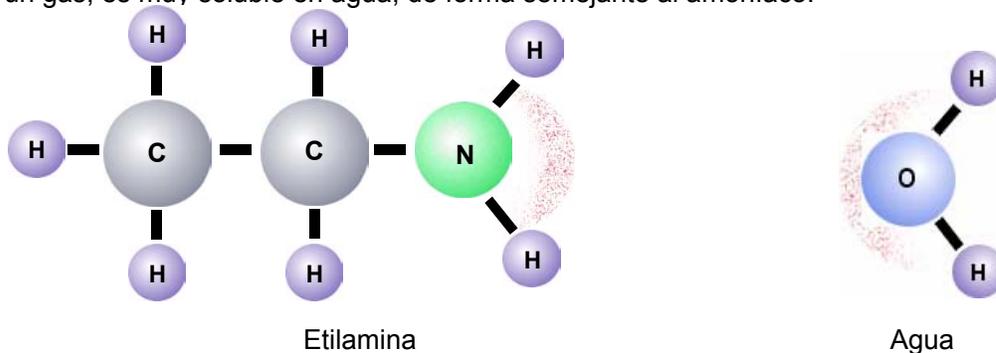
Hemos eliminado los factores a favor de la solubilidad: afinidad química y polar. El butano es prácticamente insoluble en agua.

¿ Qué pasará con el 1-2-dihidroxi-butano?

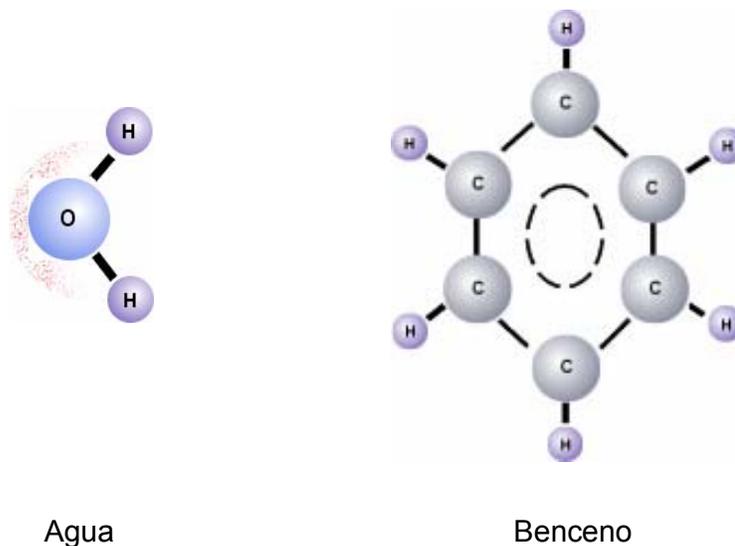


Hemos vuelto a las condiciones anteriores pero con dos funciones afines al agua, por lo que este compuesto tiene que ser más soluble que el butanol. En efecto, un oxhidrilo de más hace que el 1,2 dihidroxibutano sea mucho más soluble que el butanol.

Otra función química que como el oxhidrilo aumenta mucho la polaridad de la molécula, y con ello la solubilidad de un compuesto en solventes polares, es el grupo amino. Por ejemplo la etilamina que es un gas, es muy soluble en agua, de forma semejante al amoníaco.

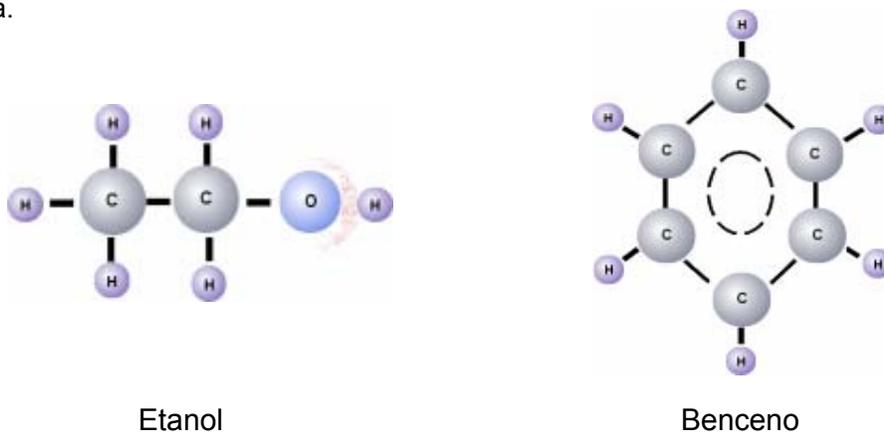


Veamos ahora la solubilidad en un compuesto no polar como el benceno.

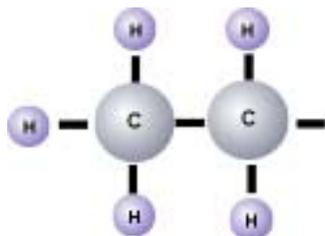


El agua es muy polar y el benceno, por ser totalmente simétrico, tiene polaridad cero. No hay, por otra parte, funciones químicas afines, por lo que si el agua es algo soluble en benceno, como lo es, se debe solamente a su pequeño tamaño.

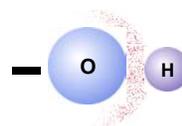
Analicemos la probable solubilidad del etanol en benceno, cuya estructura colocaremos en forma desarrollada.



El etanol es polar, pero menos que el agua y que el metanol, tiene una función oxhidrilo que no tiene el benceno, pero es de pequeño tamaño y posee el resto de la molécula con la característica de un hidrocarburo como el benceno:

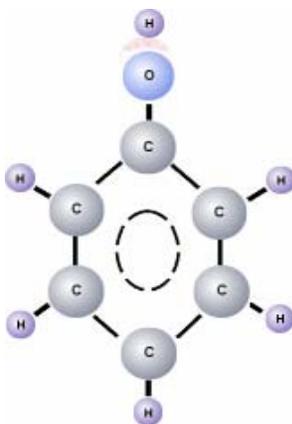


Parte no polar afín al benceno

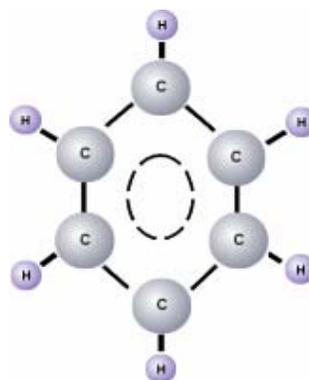


Parte polar no afín al benceno

La resultante es que el etanol es soluble (miscible) en benceno, aunque se hace inmisible si se disminuye suficientemente la temperatura. Igual que el etanol es el caso del fenol, que posee una parte no afín al benceno, el carbono que tiene el oxhidrilo, y el resto de la molécula idéntica a este hidrocarburo.



Fenol

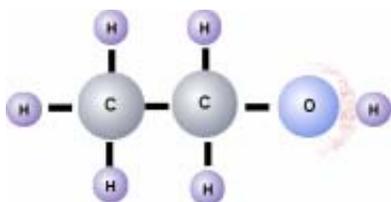


Benceno

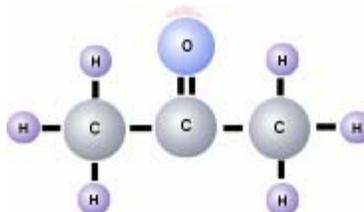
El fenol, que es un sólido de punto de fusión de alrededor de 40°C, es muy soluble a temperatura ambiente y miscible al calentar.

SOLVENTES "UNIVERSALES".

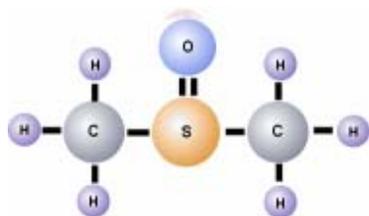
Si bien no existen los solventes universales que buscaron los alquimistas por tanto tiempo, hay algunos que se acercan aceptablemente a esta definición (no tenemos en cuenta el agua que posiblemente sea el más cercano). Entre los comunes están el etanol, el dioxano y la acetona siendo algo más específicos el dimetilsulfóxido y el acetonitrilo.



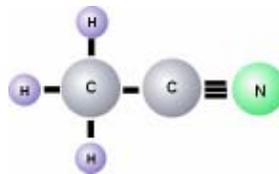
Etanol



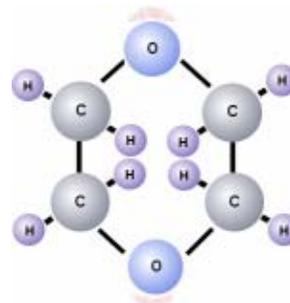
Acetona



Dimetilsulfóxido



Acetonitrilo



Dioxano

Se puede observar que todas las estructuras de estos buenos solventes son moléculas chicas y que todas poseen cierta polaridad, afín a los compuestos polares y parte de la estructura no polar semejante a los compuestos no polares. De esta forma estas moléculas chicas pueden disolver gran cantidad de sustancias de polaridad intermedia.

ALGUNOS DATOS PRÁCTICOS SOBRE LOS SOLVENTES

Si bien hay laboratorios que utilizan solventes de manera ocasional, lo común es que se haga de forma corriente, particularmente aquellos que trabajan con sustancias orgánicas. A continuación voy a contar algunas cosas sobre estos productos, basadas en la experiencia de muchos años. Los datos de los solventes como tales escasean, aún en los manuales y en los libros de texto.

Es conveniente aclarar que además del punto de ebullición de cada uno, es importante para saber su velocidad, y facilidad, de evaporación la tensión de vapor que poseen y la capacidad calorífica y de vaporización, es decir la cantidad de energía necesaria para calentarlos y evaporarlos. En general los solventes polares, y particularmente si poseen oxhidrilos, generan fuerzas de cohesión entre las moléculas que los hace de más difícil evaporación y lo contrario sucede con los no polares. Un dato práctico es el siguiente; para calentar digamos a 50°C 100 ml de agua en el microondas se necesitan uno o dos minutos, de alcohol 15 o 20 segundos y de cloroformo 10 segundos.

Metanol

No hay que olvidarse que el metanol es tóxico a nivel que si una vez se inhala de forma considerable y no hay daño, dos tampoco pero tres.... En muchas técnicas del Hemisferio Norte indican el uso de metanol, pero siempre hay que fijarse si este solvente es específico o se lo pone como un alcohol barato para aquellos países que no tienen industria de la caña de azúcar y entonces producen metanol por síntesis de derivados del petróleo. Esto es importante porque en los nuestros el etanol es más común, más económico y no es tóxico, como cualquiera lo comprueba cotidianamente especialmente los jóvenes. He cambiado más de una técnica pasando de etanol a metanol con resultados exitosos, sin embargo conviene primero informarse y efectuar pruebas.

Etanol

El etanol, o alcohol directamente, es el solvente por excelencia de uso en laboratorio. En el nuestro hay tantas pisetas de agua como de alcohol. Sirve para limpieza de superficies, para sacar los rótulos de los recipientes hechos con marcadores al solvente, para terminar de enjuagar los elementos de vidrio que se quiere que sequen rápidamente, como los viscosímetros de Oswald. Mezclado con detergente es un excelente agente desengrasante. Es disolvente de los colorantes de microscopía, y de muchos indicadores de pH, y se puede continuar la lista de usos si se deseara.

El llamado alcohol común o de farmacia es un azeótropo de composición 95,6% de etanol y 4,4% de agua. Aunque en la etiqueta de los farmacéuticos suele decir que cumple normas de farmacopea,

eso no quiere decir que no tenga impurezas que pueden interferir en el trabajo de laboratorio. La prueba más sencilla es agregándole dos partes de agua a una del alcohol y ver si no se forma turbidez. Si se produce indica que no fue bien rectificado y que contiene aceite de fúsel. El aceite de fúsel está compuesto por una serie de alcoholes de mayor peso molecular, principalmente pentílicos, que se forman por los compuestos nitrogenados de la caña, y que son la cola de la destilación. Si ello puede interferir con el trabajo se deberá redestilarlo y desechar los productos de cola.

Dado que se suele utilizar en cantidades considerables, es frecuente que se piense en recuperarlo. Por supuesto que eso tendrá sentido en relación a la cantidad que se genere, a su precio y a los recursos del laboratorio, tanto económicos como de personas. Si no se ha mezclado con agua su recuperación es sencilla, puesto que como se usa el azeótropo lo único que hay que armar es un destilador simple. En el caso de que se haya mezclado con agua, el problema se complica mucho porque hay que armar una torre de rectificación que no puede ser chica, y se necesitan muchos 'platos teóricos', es decir que con los equipos normales de laboratorio eso significa una columna de por lo menos un metro y medio.

Se le llama 'alcohol absoluto', un nombre un poco rimbombante, a un etanol al que le fue eliminada en mayor o menor medida el agua azeotrópica. Este alcohol anhidro tiene algunas propiedades diferentes especialmente en lo referido a la solubilidad de algunos compuestos polares que se disuelven en el alcohol azeotrópico y no lo hace o lo hacen menos en el deshidratado. El alcohol absoluto es muy higroscópico, y debe tenerse siempre bien tapado para que no absorba la humedad del aire.

Hay varias formas de transformar el alcohol común en anhidro, por ejemplo destilándolo con tolueno con el que se forma un azeótropo ternario en el que se va ese 4,4% de agua. Posteriormente pasan mezclas de alcohol y tolueno y al final alcohol anhidro. Pero la forma más sencilla para cuando se quieren hacer poca cantidad es agregándole óxido de calcio (cal viva) que es un agente deshidratante que va reteniendo el agua para transformarse en hidróxido de calcio (cal apagada). Esta operación puede demorar unas horas o un día, y es conveniente agitar periódicamente. A continuación se filtra el alcohol o se destila.

Alcohol isopropílico

El alcohol isopropílico, 2 – propanol, es el más económico después del alcohol común. Ello se debe a que se fabrica por deshidratación de la acetona que se produce en cantidades industriales a partir de hidrocarburos del petróleo. Tiene un punto de ebullición también mayor lo que lo hace menos volátil. Esta propiedad, sumada a su mejor capacidad de disolvente de grasas dado que es menos polar, lo hace útil para algunos trabajos. También por ello se utiliza para la limpieza de circuitos y plaquetas electrónicas.

Acetona

La manipulación o inhalación de acetona no es peligrosa en las cantidades y frecuencias de un uso esporádico y en pequeñas cantidades. El solvente puro es higroscópico, y forma un azeótropo con el agua de aproximadamente 85% de acetona. Esto explica su higroscopicidad y su poder secante de la piel. Por algún error que no comprendo muchas personas, especialmente mujeres, tratan de usarlo como disolvente del esmalte de uñas, y eso les reseca las uñas y la piel que está en contacto.

La acetona es un solvente intermedio entre los muy polares y los no polares, por lo que sirve por ejemplo para hacer miscibles dos solventes que no lo son o para extraer conjuntamente sustancias polares y no polares. Hay que tener cuidado con los recipientes plásticos pues disuelve o degrada algunos de ellos.

Benceno

El benceno es un solvente no polar. Es de bajo precio pero no es bueno para la salud. En concentraciones un tanto altas es cancerígeno y debiera usarse en ambientes bien ventilados o en campana. Muchas técnicas como las de extracción en sustancias vegetales lo han sacado de sus especificaciones aunque los reemplazos no han sido generalmente exitosos. Se lo cambió por tolueno que es mucho menos cancerígeno, pero no poseen las misma propiedades extractivas, así que si esas

técnicas eran normas hubo que modificar muchos parámetros y no siempre con suerte. En general todos los compuestos orgánicos aromáticos tienden a ser cancerígenos.

Se lo puede reemplazar por ciclohexano, que no tiene, aparentemente, efectos nocivos pero es bastante más caro. También se puede reemplazar por otros hidrocarburos lineales como los hexanos o mezcla de hexanos y pentanos.

El benceno forma azeótropo con el alcohol de composición aproximadamente 65 de benceno y 35 de alcohol. Este hecho se utiliza en algunas técnicas de extracción dado que esa mezcla de solventes disuelve elementos no polares y elementos de una polaridad media.

Tolueno y Xileno

El tolueno y el xileno son homólogos del benceno y poseen las mismas propiedades solventes. Se diferencian en que tienen puntos de ebullición respectivamente más altos. El tolueno común que se consigue como sustancia pura para laboratorio es básicamente una sola sustancia, pero el xileno es una mezcla de isómeros, por lo que sus propiedades pueden cambiar en alguna medida según la marca o la partida. No son productos de existencia natural. Estar mucho tiempo oliendo sus vapores trae malestar y dolor de cabeza, y hace el trabajo en el laboratorio una circunstancia desagradable, por lo que hay que usarlos en ambientes bien ventilados. El xileno se utiliza mucho en los laboratorios de microscopía, en el último estadio de la deshidratación de tejidos vivos y como diluyente y solvente de las resinas de montaje. En esos lugares es conveniente que haya buena ventilación o sino se pueden realizar estas tareas fuera del laboratorio. Es común que se vayan descartando trozos de papel tisú a los recipientes de basura y eso genera una atmósfera de xileno de manera permanente.

Éter de petróleo y otros hidrocarburos alifáticos

El éter de petróleo, a pesar de su nombre no es un éter, por lo que no hay que confundirlo con el éter etílico. Sucede que antiguamente se le llamaba éter a todo lo que era liviano y volátil. Está compuesto por una fracción del petróleo de bajo punto de ebullición menos que las naftas, formado principalmente por pentano, hexano, dimetil butano y metil pentano. La especificación general marca que debe evaporar entre 30 y 60°C, aunque esto varía con la procedencia. Uno de las marcas más comunes tiene un intervalo de ebullición de 35 a 70°C. Hablar de estas temperaturas es hablar de las corrientes en un laboratorio del norte del país en época de verano, por lo que se debe ser cuidadoso. Un solvente más adecuado para estas circunstancias es la ligroína, que no siempre se consigue, que está formado también por hidrocarburos del petróleo pero de una fracción de punto de ebullición mayor, entre 60 y 90°C. Tanto el éter de petróleo como la ligroína no son sustancias puras ni mezclas definidas, así que cambian sus propiedades. Poseen además hidrocarburos no saturados, olefinas, que pueden interferir en algún trabajo de laboratorio.

Las olefinas son el principal obstáculo para utilizar productos económicos como el llamado 'thinner' o rebajador de pinturas, que está formado por hidrocarburos. Se pueden purificar agitándolos varias veces con ácido sulfúrico concentrado hasta que la capa sulfúrica no tome color pardo. Las experiencias que he realizado al respecto, en épocas de gran escasez de recursos, me indican que sale más costoso, por lo que no lo recomiendo.

Para trabajos delicados se usa el hexano de droguerías, que viene en todos los niveles de calidad, desde el comercial hasta para uso en HPLC.

Éter

Cuando hablo de éter, me refiero al etoxietano, también llamado éter etílico y equivocadamente éter sulfúrico porque se produce deshidratante etanol con ácido sulfúrico. Es un solvente de muy baja polaridad y de bajo punto de ebullición, solamente 35°C, es decir la temperatura corriente de verano en los climas de bajas latitudes. Los que vivimos en esas regiones nos cuesta trabajo entender por qué se usan productos como estos que en nuestros laboratorios se evaporan antes de empezar a trabajar con ellos. La respuesta es que cuando se usan como solventes de extracción, como en los equipos Soxhlet, la producen a baja temperatura. Y esas son las propiedades del éter, su bajo punto de ebullición y su baja polaridad. Es solvente excelente para lípidos, resinas y grasas minerales.

Todos los éteres se oxidan con el tiempo, del orden de meses, formando peróxidos explosivos al concentrarse. Los accidentes se producen cuando se evapora un extracto etéreo y los peróxidos se van concentrando porque no son volátiles. Por eso es conveniente guardar los éteres bien cerrados. Para saber si una botella tiene peróxidos se toma una alícuata y se la agita con solución de yoduro en medio ácido. El resultado positivo es la formación de yodo. Si bien hay métodos para purificar estos éteres oxidados lo conveniente es desecharlos. Personalmente he descartado el uso de éter en nuestro laboratorio de Posadas, y lo he reemplazado por el éter isopropílico que tiene un punto de ebullición de 69°C. Posee las mismas propiedades disolventes que el etílico y no se evapora tan rápidamente.

Como el cloroformo genera somnolencia, por lo que recomiendo no quedarse a trabajar solo en el laboratorio si se lo va a hacer usando éter.

Derivados clorados de hidrocarburos

Dado que el metano tiene cuatro átomos de hidrógeno irremplazables, tiene cuatro derivados clorados. El monoclorometano es un gas que hierve a -24°C. El primer producto líquido que se puede usar en laboratorio como solvente es el diclorometano también llamado cloruro de metileno. Tiene un punto de ebullición de 39. Tiene los mismos usos que el éter, es decir disolución y extracción de lípidos y resinas. Tiene la ventaja de que disuelve mayor cantidad para la misma masa, que no produce peróxidos explosivos, y que es menos combustible. Produce somnolencia pero menos que el cloroformo. Cabe lo mismo, con respecto a los climas cálidos, que para el éter. En nuestro laboratorio, realizando extracciones en equipo Soxhlet, se pierde la mitad después de 10 o 15 sifonadas, con temperaturas de agua de refrigeración de 24 – 26°C.

El solvente que sigue es el cloroformo o triclorometano que tiene un punto de ebullición de 61°C. Posee propiedades semejantes al diclorometano pero un mayor punto de ebullición por lo que no es tan crítica la temperatura externa, y además no es combustible. Vale lo mismo que para el éter con respecto al adormecimiento que produce. Más de una vez hemos tenido que sentarnos por el mareo o dejar de trabajar. Por eso es conveniente tener buena ventilación si no se puede trabajar bajo campana.

El próximo solvente es el tetracloruro de carbono que tiene un punto de ebullición de 77°C. Tiene la ventaja de que no es combustible es más, se usa para sofocar las llamas. Este solvente no es muy usado en laboratorio por causas que desconozco. Lo único que parece una razón es su olor un tanto desagradable.

Por último existen otros derivados clorados de hidrocarburos de mayor peso molecular. El más usado es el tricloroetileno (1,1 – 2 tricloroetano) que se utilizaba, no sé si aún se hace, en las tintorerías para la limpieza a seco. El tricloroetileno tiene un punto de ebullición de 87°C. Hay otro tricloroetileno que está reemplazando a este por su menor toxicidad, que es el 1,1,1 – tricloroetileno que tiene un punto de ebullición algo menor; 74°C.

Hay que decir para terminar que en general hay que limitar el uso de los derivados clorados. No hacen mal si su uso es restringido, pero son productos de mayor o menor toxicidad y que generan en el medio ambiente toxinas no degradables como las dioxinas y los dibenzofuranos.

Dioxano

El dioxano es un éter cíclico, ver más arriba, y es un excelente solvente para sustancias polares y no polares. Es miscible en agua, alcohol, éter, hidrocarburos y derivados clorados. Con mezcla de dioxano y agua o mejor dioxano, un éter y agua, se pueden disolver prácticamente todos los compuestos orgánicos. Su limitante es el precio, pero se puede recuperar por destilación con facilidad.

Acetonitrilo

El acetonitrilo es como el dioxano un solvente de polaridad mixta. Se utiliza mucho en cromatografía líquida porque en mezclas de él y agua y a veces algún otro solvente no polar, disuelve muchas sustancias orgánicas, y absorbe poco en el ultravioleta a diferencia de otros compuestos como la acetona y los hidrocarburos aromáticos. Es costoso, pero se lo puede recuperar por destilación repe-

tidas veces. Debe tenerse la precaución de no mezclarlo con ácidos fuertes u oxidantes porque puede generar cianuros o cianógeno.

Otros solventes

No hay que descartar de plano otras sustancias líquidas que no suelen utilizarse como solventes por su reactividad o por su carácter ácido o básico. Es el caso de los ácidos fórmicos y acético que, si no interfiere su acidez, son excelentes agentes de disolución. Otro ejemplo es el benzaldehído que hierve a 176°C y la esencia de trementina formada por terpenos líquidos, que hierve alrededor de los 145°C. Dentro de los solventes costosos se encuentra el tetrahidrofurano que reemplaza a los éteres y tiene un punto e ebullición mayor, de 66°C, y la dimetilformamida que hierve a 153°C, y que se usa como disolvente de resinas naturales y sintéticas, además de otros compuestos. No tengo experiencia con estos dos últimos solventes.

Versión de octubre de 2007

