

## ROZDZIELANIE I OCZYSZCZANIE SUBSTANCJI. EKSTRAKCYJA.

Surowe produkty większości reakcji organicznych są najczęściej, jak już nam wiadomo, wieloskładnikowymi mieszaninami. Często stosowaną metodą rozdzielania takich mieszanin i oczyszczania jej składników jest ekstrakcja.

Przez ekstrakcję należy rozumieć **proces przeprowadzenia substancji z jednej fazy stałej lub ciekłej, w której substancja ta jest zawieszona lub rozpuszczona do innej fazy ciekłej.**

Z tego względu wyróżniamy ekstrakcję:

- a. ciała stałego cieczą,
- b. cieczy cieczą.

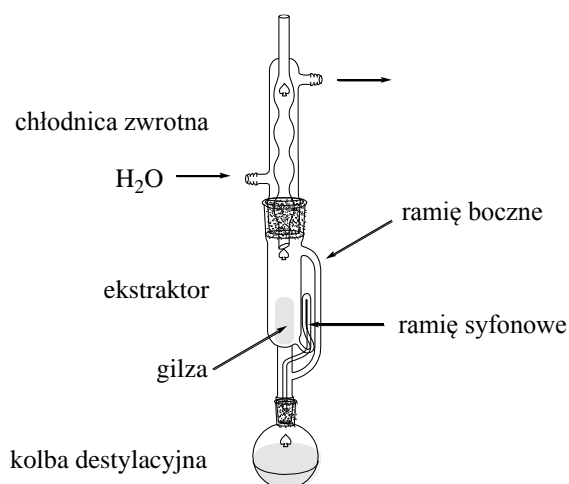
We wszystkich przypadkach wykorzystuje się różnicę rozpuszczalności substancji wydzielanej i zanieczyszczających domieszek.

### EKSTRAKCYJA Z CIAŁA STAŁEGO

Proces ten jest z reguły stosowany do wyodrębniania produktów naturalnych, zarówno z tkanek roślinnych jak i zwierzęcych. Substancje lotne z parą wodną takie jak wyższe alkohole, estry, związki karbonylowe (np. składniki olejków eterycznych) można wydzielić za pomocą destylacji z parą wodną. Natomiast substancje nielotne z parą wodną wyodrębnia się przy użyciu ekstrakcji prostej lub ciągłej.

Ekstrakcja prosta osadu polega na przemywaniu mieszaniny substancji stałych małymi porcjami rozpuszczalnika w celu wyodrębnienia łatwo rozpuszczalnego produktu. Jeżeli produkt jest trudno rozpuszczalny, sposób taki wymagałby zbyt dużych ilości rozpuszczalnika oraz zastosowania specjalnych ekstraktorów. Najłatwiej jest zmieszać w kolbie rozdrobione ciało stałe z wybranym rozpuszczalnikiem, ogrzać do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, odsączyć roztwór od nierozpuszczalnych domieszek, a następnie wykryształizować oczyszczaną substancję.

Bardzo wydajne i skuteczne jest stosowanie ekstrakcji ciągłej, którą przeprowadza się w specjalnie do tego celu skonstruowanych ekstraktorach. Najbardziej znany jest aparat ekstrakcyjny Soxhleta, składający się z kolby destylacyjnej, ekstraktora i chłodnicy zwrotnej (Ryc. 1).



Ryc. 1. Aparat Soxhleta

Mieszaninę substancji stałych umieszcza się w porowatej gilzie (wykonanej z twardej bibuły filtracyjnej) i gilzę wprowadza się do ekstraktora. Ekstraktor łączy się z kolbą kulistą o odpowiedniej pojemności zawierającą rozpuszczalnik i kamyczki wrzenne oraz z chłodnicą zwrotną. Kolbę z rozpuszczalnikiem ogrzewa się do łagodnego wrzenia. Pary rozpuszczalnika przedostają się przez boczną rurkę do chłodnicy i po oziębieniu na chłodnych ściankach spływają do gilzy, w której zachodzi proces ekstrakcji. Po wypełnieniu całej przestrzeni, w której znajduje się gilza, ekstrakt przelewa się samoczynnie przez rurkę syfonową do kolby destylacyjnej. Proces ten powtarza się wielokrotnie w sposób ciągły, aż do wyekstrahowania substancji oczyszczanej z mieszaniny. W celu wyodrębnienia substancji ekstrahowanej z uzyskanego roztworu stosuje się zwykłe metody rozdzielania i oczyszczania substancji. W pierwszej kolejności należy oddestylować nadmiar rozpuszczalnika, a następnie pozostałość poddać krystalizacji lub ekstrakcji innym rozpuszczalnikiem.

### EKSTRAKcja Z ROZTWORU

Ekstrakcja substancji z roztworu (np. wodnego) innym rozpuszczalnikiem jest najczęściej stosowaną metodą wyodrębniania związków organicznych. Proces ten oparty jest o prawo podziału Nernsta. Podczas ekstrakcji pomiędzy dwoma nie mieszającymi się ze sobą rozpuszczalnikami (fazami) ustala się pewien stan równowagi. Substancja rozpuszczalna w tych dwu fazach ulega podziałowi pomiędzy te fazy w taki sposób, że w stałej temperaturze stosunek stężenia tej substancji w jednym rozpuszczalniku do stężenia w drugim rozpuszczalniku jest wielkością stałą, i jest określany współczynnikiem podziału Nernsta. Jeżeli stężenia substancji ekstrahowanej w fazach A i B oznaczy się przez  $C_A$  i  $C_B$ , to uzyska się następujący wzór:

$$C_A/C_B = \text{constans} = K_{A/B}$$

Należy jednak założyć, że stan cząsteczkowy substancji w obu rozpuszczalnikach jest jednakowy (pomija się dysocjację).

Współczynnik podziału  $K$  może przyjmować wartości mniejsze lub większe od jedności. Wartość  $K < 1$  w praktyce oznacza, że substancja ekstrahowana jest lepiej rozpuszczalna w rozpuszczalniku B. Wydajność ekstrakcji substancji z roztworu A za pomocą rozpuszczalnika B będzie tym lepsza im współczynnik podziału  $K_{A/B}$  będzie mniejszy (bliższy zera). Ponadto lepsze rezultaty uzyskuje się przy kilkakrotnej ekstrakcji małymi porcjami rozpuszczalnika niż całą jego objętością.

Właściwy przebieg i wynik (wydajność) ekstrakcji uzależnione są od trafnego wyboru rozpuszczalnika. W przypadku ekstrakcji roztworu lub zawiesiny wodnej rozpuszczalnik organiczny powinien spełniać następujące warunki:

- nie może reagować ani z substancją ekstrahowaną ani z wodą,
- nie może mieszać się z wodą w sposób nieograniczony,
- powinien lepiej rozpuszczać substancję ekstrahowaną niż woda,
- nie powinien wykazywać tendencji do tworzenia emulsji z roztworem lub zawiesiną wodną.

Przy doborze rozpuszczalnika do ekstrakcji należy także wziąć pod uwagę jego lotność, gęstość, toksyczność i palność. Do najczęściej stosowanych rozpuszczalników należą eter dietylowy, benzen, octan etylu (roztwarzalniki lżejsze od wody) oraz chloroform, chlorek metylenu, tetrachlorek węgla (roztwarzalniki cięższe od wody).

Przy wyodrębnianiu związków organicznych z roztworów wodnych bardzo istotne znaczenie ma tzw. *efekt wysolenia*. Rozpuszczalność większości substancji organicznych w wodzie znacznie zmniejsza się w obecności soli nieorganicznych (chlorek sodu, chlorek wapnia, siarczan amonu, itp.). Nasycenie roztworu solą kuchenną lub siarczanem amonu ułatwia ekstrakcję zwiększając jej wydajność, zmniejsza straty rozpuszczalnika organicznego (jego rozpuszczalność w wodzie również się zmniejsza) oraz zapobiega powstawaniu emulsji.

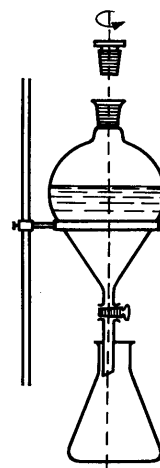
### Technika przeprowadzenia ekstrakcji cieczą z roztworów jest następująca:

1. Wybór i sprawdzenie szczelności rozdzielacza.

Objętość rozdzielacza powinna być dwukrotnie większa od objętości ekstrahowanego roztworu. Należy sprawdzić szczelność wszystkich elementów szlifowych rozdzielacza.

2. Przeniesienie roztworu do rozdzielacza.

Rozdzielacz umieszcza się w łapie lub pierścieniu metalowym, przymocowanym do statywu. Przenosi się roztwór oczyszczanej substancji do rozdzielacza i dodaje odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego w ilości około 1/3 objętości cieczy ekstrahowanej. Należy zwrócić baczną uwagę na to, czy kran rozdzielacza znajduje się w pozycji poziomej (zamkniętej).

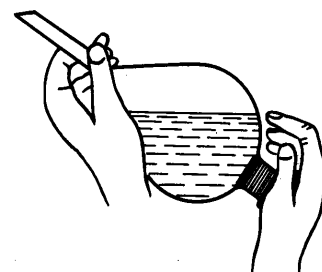


3. Wytrząsanie mieszaniny ekstrakcyjnej.

Po zamknięciu rozdzielacza korkiem wyjmuje się go z pierścienia. Przytrzymując jedną ręką kran, a drugą korek rozdzielacza w położeniu pionowym wytrząsa się delikatnie przez kilka sekund.

Ustawia się rozdzielacz skośnie ku górze (zawsze w kierunku neutralnym) i wyrównuje ciśnienie wewnątrz rozdzielacza poprzez otwarcie kranu.

Czynność tę powtarza się kilkakrotnie, dopiero po całkowitym wyrównaniu ciśnienia energicznie wytrząsa się zawartość rozdzielacza w ciągu 1-2 minut, po czym ponownie wyrównuje się ciśnienie.



4. Rozdzielanie faz w rozdzielaczu.

Rozdzielacz zawieszają w pierścieniu metalowym lub łapie, wyjmują korek i pozostawiają do rozdzielania warstw. Jeżeli fazy trudno się rozdzielają, np. na skutek tworzenia emulsji, można ten proces przyspieszyć poprzez:

- dodatek soli nieorganicznej i ponowne wytrząśnięcie,
- wprowadzenie na powierzchnię graniczną emulsji z cieczą kilku kropel alkoholu lub innego odpowiedniego rozpuszczalnika,
- delikatne wymieszanie rozdzielających się warstw (trzymając za górną szlifową część rozdzielacza obraca się go ruchem kołowym lub wirowym).

Warstwę dolną zlewa się przez nóżkę rozdzielacza poprzez otwarcie kranu, natomiast warstwę górną wylewa się otworem górnym rozdzielacza.

5. Osuszenie fazy organicznej.

Roztwory związków organicznych otrzymane w wyniku ekstrakcji, jak też ciekłe związki organiczne suszy się zwykle bezpośrednio stałymi środkami suszącymi. Na ogół wytrząsa się ciecz z niewielką ilością środka suszącego, pozostawia na pewien czas, a następnie dekantuje bądź sączy. Należy unikać zbyt dużego nadmiaru środka suszącego, aby straty spowodowane absorpcją były możliwie jak najmniejsze.

**Środek suszący** musi być tak dobrany, aby spełniał następujące warunki:

- a. nie może reagować chemicznie z suszoną substancją,
- b. powinien wykazywać skuteczne i szybkie działanie osuszające,
- c. nie powinien rozpuszczać się (w sposób dający się zauważyć) w suszonej cieczy,
- d. powinien być możliwie tani,
- e. nie może katalizować reakcji chemicznych suszonego związku, takich jak polimeryzacja, kondensacja, czy samorzutne utlenienie.

Poniższa tabela przedstawia najczęściej stosowane środki suszące specyficzne dla wymienionych grup związków. Uniwersalnymi środkami suszącymi są:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ .

Tabela I. Najczęściej stosowane środki suszące.

CIECZE	ŚRODKI SUSZĄCE
Węglowodory nasycone	$\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{CaCl}_2$
Węglowodory nienasycone	$\text{CaCl}_2$
Chlorowcoalkile	$\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{CaCl}_2$ , $\text{MgSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$
Alkohole	$\text{CaO}$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{MgSO}_4$
Etery	$\text{CaCl}_2$ , $\text{CuSO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$
Ketony	$\text{MgSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ (krótko)
Estry	$\text{CaSO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$
Aminy	$\text{KOH}$ , $\text{NaOH}$ , $\text{CaO}$ , $\text{BaO}$

**Przykładowe pytania sprawdzające:**

1. Na czym polega ekstrakcja?
2. Czym należy się sugerować przy doborze rodzaju ekstrakcji i rozpuszczalnika?
3. Jakie prawo jest podstawą ekstrakcji ciecz-ciecz i jakie tego są konsekwencje?
4. Współczynnik  $K_{\text{woda/eter dietylowy}}$  dla kwasu benzoowego wynosi 0.01. Co możesz powiedzieć o wydajności ekstrakcji tego kwasu z roztworu wodnego eterem?
5. Ekstrahowano chloroformem fenol z roztworu wodnego. W stanie równowagi stężenia fenolu wynosiły odpowiednio: w  $\text{H}_2\text{O}$  – 0.44, w  $\text{CHCl}_3$  – 5.5. Oblicz współczynnik podziału Nernsta. Scharakteryzuj wydajność ekstrakcji.
6.  $K_{\text{woda/toluen}} = 0.05$  dla aniliny. W stanie równowagi stężenie aniliny w wodzie wynosi 0.025. Podaj stężenie aminy w toluenie.
7. Jaki jest tok postępowania przy ekstrakcji substancji z roztworu wodnego?
8. Jaka jest zasada działania aparatu Soxhleta?
9. Na czym polega efekt wysolenia? Gdzie ma zastosowanie?
10. Podaj metody likwidacji emulsji powstającej podczas ekstrakcji z roztworu wodnego rozpuszczalnikiem organicznym.
11. Jakie warunki musi spełniać środek suszący?
12. Czym osuszysz a) chloroform, b) anilinę, c) eter dietylowy, d) benzaldehyd, e) octan etylu?
13. Jakie środki suszące można zastosować przy osuszaniu alkoholi (kwasów organicznych, amin organicznych, itp.)?