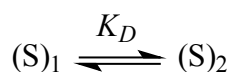


Задача 24. Разделение смесей экстракцией

Экстракция – один из общих методов разделения смесей. Она использует равновесное распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, которые сильно различаются по плотности, так что их легко разделить.

Самый типичный случай – экстракция из водного раствора органическим растворителем, когда неорганические ионы и полярные органические вещества находятся, в основном, в водной фазе, а неполярные вещества – в органической фазе. Неорганические ионы в результате химических реакций могут превращаться в неполярные вещества, которые переходят в органическую фазу.

Если некоторое вещество S распределено между двумя растворителями 1 и 2, имеем следующее равновесие:



где K_D – коэффициент распределения, который определяется через активности a вещества S в каждой из фаз:

$$K_D = \frac{(a_S)_2}{(a_S)_1} \quad (1)$$

Для заданных растворителей и вещества S, коэффициент распределения зависит только от температуры.

Разделение экстракцией обычно проводят в делительной воронке (рис. 1).



Рис. 1. Обычная делительная воронка.

Уравнение (1) справедливо только в том случае, когда вещество S в обеих фазах находится в одной и той же форме. В противном случае, если происходит диссоциация, димеризация или комплексообразование, вместо коэффициента распределения K_D используют другой коэффициент распределения D :

$$D = \frac{(C_S)_2}{(C_S)_1} \quad (2)$$

где C_S – аналитическая (а не равновесная) концентрация вещества S в каждой из фаз.

По договоренности, если одна из фаз – водная, то в уравнении (2) концентрация в воде находится в знаменателе, а концентрация в органическом растворителе – в числителе. Коэффициент D – условная константа, которая зависит от условий эксперимента, в частности от концентрации S и других веществ, связанных с S, в каждой из фаз, а также от pH водной фазы (если S участвует в кислотно-основных равновесиях).

Пусть W_0 г вещества S находилось в V_1 мл растворителя 1, а затем S экстрагируется равными порциями по V_2 мл растворителя 2, тогда количество W_n вещества S, которое остается в фазе 1 после n экстракций, равно:

$$W_n = \left(\frac{V_1}{DV_2 + V_1} \right)^n W_0 \quad (3)$$

или

$$f_n = \frac{W_n}{W_0} = \left(\frac{V_1}{DV_2 + V_1} \right)^n \quad (4)$$

где f_n – доля S, остающегося в растворителе 1 после n экстракций. Из уравнений (3) и (4) следует, что при заданном объеме экстрагента последовательная экстракция небольшими объемами экстрагента более эффективна, чем единовременная экстракция всем объемом.

24-1. Докажите уравнение (3).

24-2. Вещество S распределено между хлороформом и водой с коэффициентом $D = 3.2$.

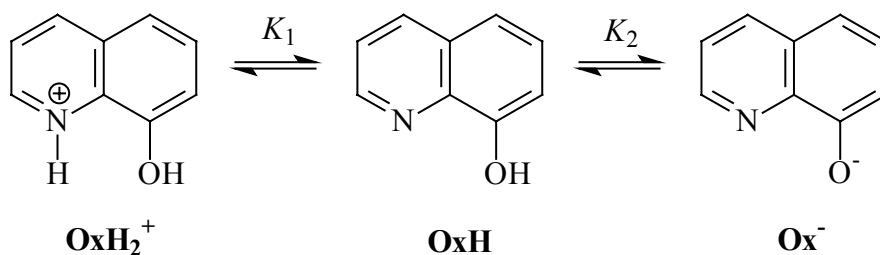
Рассчитайте долю экстрагированного S, если экстракция происходит из 50 см³ водного раствора S: (а) одной порцией хлороформа объемом 100 см³; (б) четырьмя порциями хлороформа объемом по 25 см³.

24-3. Какое минимальное число экстракций необходимо для удаления 99% вещества X из 100 см³ водного раствора, содержащего 0.500 г X, если каждая экстракция производится 25.0 см³ гексана, а коэффициент распределения $K_D = 9.5$?

24-4. Слабая органическая кислота HA с константой диссоциации K_a (в воде) распределена между органическим растворителем и водой. Предположим, что в органическую фазу экстрагируется только непродиссоциировавшая кислота HA (коэффициент распределения K_D), а в органической фазе с ней не происходит никаких превращений. Выведите выражение для зависимости коэффициента распределения D от $[H^+]$ в водной фазе. Сделайте выводы из полученного выражения.

24-5. Бензойная кислота и фенол – слабые одноосновные карбоновые кислоты с константами диссоциации 6.6×10^{-5} и 1×10^{-10} , соответственно. Диэтиловый эфир может экстрагировать из водной фазы только нейтральные формы обеих кислот.

- i Нарисуйте график зависимости отношения D / K_D от pH для каждого соединения.
- ii Используя графики, предложите метод разделения смеси этих двух кислот.
- 24-6. 8-Оксихинолин, $C_9H_6(OH)N$ (обозначается OxH) образует в кислом растворе катион $C_9H_6(OH)NH^+$ (OxH_2^+), а в щелочном растворе –анион $C_9H_6(O^-)N$ (Ox^-).



Последовательные константы диссоциации катиона: $K_1 = 1 \times 10^{-5}$, $K_2 = 2 \times 10^{-10}$.

Хлороформ экстрагирует только нейтральные молекулы оксихинолина с коэффициентом распределения $K_D = 720$.

- i Выведите выражение, описывающее зависимость коэффициента распределения D 8-оксихинолина от $[H^+]$ в водной фазе.
- ii Нарисуйте график зависимости D от pH в водной фазе.
- iii Рассчитайте pH, при котором D максимален.