

Extrakce v kapaln  fázi

 vod:

Extrakce v kapaln  fázi je difuzn  dělicí operace vyu ivaj c  rozd ln  rozpustnosti extrahovan  látky ve dvou navz ajem nemísitelných nebo omezen  mísitelných rozpouštědlech k odd len  extrahovan  látky z jejího původního roztoku - rafinátu do jejího roztoku v extrahovadle – extraktu.

M n  b žn  je extrakce z tuh  fáze (odtu nov n  kostí, výroba želatiny a klihu, vyluhování řepných řízků atd.). Analogií extrakce je absorpce (extrakce z plynn  fáze do kapaliny) a adsorpce (extrakce z tekut  fáze do tuh ).

 kol:

1) Porovnejte formou tabulky a grafu extrakční u inky jednoduch  a n sobn  extrakce se stejnými celkovými m rn mi spotřebami extrahovadla (kg extrahovadla / kg původního – rafinátového rozpouštědla), např. při celkov  m rn  spotřebě extrahovadla $m_E/m_R = 1$.

2) Vypočtěte pr m rn  složení spojených extraktů n sobn  extrakce a srovnajte je se složen m extraktu jednoduch  extrakce.

3) Vypočtěte při jaké m rn  spotřebě extrahovadla by se dosáhlo stejného extrakčního u inku (stejn  kone n  koncentrace rafinátu) při protiproudn  extrakci.

Teoretick   vod:

Mezní (rovnov žn ) koncentrace extrahovan  složky c_R v rafinátu a c_E v extraktu jsou definovány Nernstovým rozdělovacím zákonem

$$k_c = \frac{c_E}{c_R} \quad (1)$$

ve kter m je konstanta k_c Nernstovým rozdělovacím koeficientem platn m v oboru malých koncentrací. Protože l tkov  bilance extrakcí se po  t j  nejjednodu ejši s relativními hmotnostními zlomky, je třeba pře o  tat Nernstův rozdělovací koeficient k_c na koeficient k_W vyj dřen  v relativních hmotnostních zlomcích (viz učebnice teorie):

$$k_W = \frac{W_E}{W_R} = k_c \frac{(W_E + 1)\rho_{RF}}{(W_R + 1)\rho_{EF}} \quad (2)$$

kde W_E , W_R jsou relativn  hmotnostn  zlomky extrahovan  složky v extraktu a rafinátu, ρ_{EF} , ρ_{RF} hustoty extraktov  a rafinátové fáze.

Pracujeme-li s malými koncentracemi extrahovan  složky a malou hodnotou rozdělovacího koeficientu (n   p r pad), jsou hodnoty relativních hmotnostních zlomků $W_E, W_R \ll 1$ a hustoty fází se prakticky rovnají hustotám rozpouštědel. Pak můžeme psát

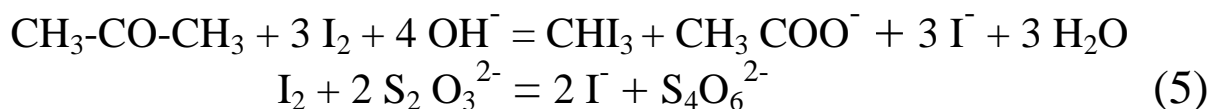
$$k_W = \frac{W_E}{W_R} = k_c \frac{\rho_R}{\rho_E} \quad (3)$$

a závislost

$$W_E = k_W W_R \quad (4)$$

je lineární.

Při vyšších koncentracích rov.(4) neplatí a řešení bilancí extrakcí je náročnější (práce s ternárními diagramy). Proto jsou v laboratorním cvičení s omezenou časovou dotací vhodné realizace extrakcí s malými koncentracemi a malou hodnotou rozdělovacího koeficientu, které usnadňují i kvantitativní stanovení koncentrací extrahované složky (nemusí se ředit odměrné roztoky). Jejich průběh pak můžeme graficky znázornit v běžném souřadném systému. Z bezpečnostních důvodů se vyžaduje použití látek toxicky a hygienicky nejméně závadných, ekologicky přijatelných a snadno regenerovatelných. Z možných variant extrakčních rovnováh uvedených v publikaci Holeček: Chemicko-inženýrské tabulky, vydavatelství VŠChT Praha 1997 byl zvolen systém voda-aceton-1-butylacetát. Vzhledem k omezené mísitelnosti vody a 1-butylacetátu je třeba extrahovat aceton z vody nasycené acetátem (0,4 % 1-butylacetátu ve vodě) acetátem nasyceným vodou (1,9 % vody v 1-butylacetátu) při laboratorní teplotě 22 °C. Změny koncentrací acetonu pod 0,5 % acetonu prakticky neovlivní hustoty fází ani mísitelnost jejich složek. Tyto koncentrace usnadňují i jodometrická stanovení běžnými odměrnými roztoky 0,05 M roztoku I₂ a 0,1 M roztoku Na₂S₂O₃ podle rovnic:



Z jejich stechiometrie vyplývá pro látkové množství n_{ac} o relativní molekulové hmotnosti M_{ac} a jeho hmotnost m_{ac} v odpipetovaném objemu:

$$\begin{aligned} n_{ac} &= \frac{1}{3} n_{\text{I}_2}, \quad n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{1}{2} (A - B) \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \\ m_{ac} &= n_{ac} \cdot M_{ac} = \frac{1}{6} (A - B) \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot M_{ac} \end{aligned} \quad (6)$$

V rov.(6) značí A spotřebu odměrného roztoku thiosíranu na slepý pokus (na odpipetované množství rafinátového rozpouštědla + odpipetovaný přebytek odměrného roztoku I₂), B spotřebu odměrného roztoku thiosíranu na jod nespotřebovaný na uvedenou jodoformovou reakci.

Z látkové bilance jednostupňové extrakce podle učebnice teorie str. 169, rov.R 8-75 je

$$W_{R1} = \frac{W_{R0}}{1 + \frac{m_E}{m_R} \cdot k_W} \quad (7)$$

a extrakční účinek podle rov.R 8-81 na str.170

$$\varphi = \frac{W_{R0} - W_{R1}}{W_{R0}} \quad (8)$$

Pro násobnou extrakci se stejnou měrnou spotřebou extrahovadla v každé z n dílčích extrakcí platí podle rov.R-79 a R-75

$$W_{Rn} = \frac{W_{R0}}{\left(1 + \frac{m_E}{m_R} k_W\right)^n} \quad (9)$$

a analogicky pro extrakční účinek

$$\varphi_n = \frac{W_{R0} - W_{Rn}}{W_{R0}} \quad (10)$$

Hodnotu relativního hmotnostního zlomku W_{Ri} vypočteme ze stanovené hustoty rafinátu, která je při malých koncentracích prakticky totožná s hustotou ρ_R rafinátového rozpouštědla a koncentrace c_{Ri} extrahované složky v rafinátu

$$W_{Ri} = \frac{c_{Ri}}{\rho_R - c_{Ri}} \quad (11)$$

Jmenovatel v rov.(11)

$$\rho_R - c_{Ri} = m_R \quad (12)$$

vyjadřuje hmotnost m_R rafinátového rozpouštědla v 1 l rafinátu.

Koncentraci i hustotu je nutno dosazovat ve stejné jednotce, nejlépe v g/l roztoku.

Hodnoty W_{Ei} relativních hmotnostních zlomků v extraktech můžeme vypočítat buď z látkové bilance podle upravené rov. R 8-73, str.167 učebnice teorie, je-li vždy $W_{E0} = 0$ (čisté extrahovadlo)

$$W_{E1} = \frac{W_{R0} - W_{R1}}{\left(\frac{m_E}{m_R}\right)_i} \quad (13)$$

a pro každý extrakční stupeň násobné extrakce se stejnou měrnou spotřebou extrahovadla a extrakcí čistým extrahovadlem v každém stupni

$$W_{Ei} = \frac{W_{R(i-1)} - W_{Ri}}{\frac{m_E}{m_R}} \quad (14)$$

nebo také podle upravené rov.(4)

$$W_{Ei} = k_W W_{Ri} \quad (15)$$

ve které hodnotu k_W rozdělovacího koeficientu zjistíme výpočtem z experimentálních dat uvedených v dalších odstavcích.

Protože spotřeby rafinátu a extrahovadla odměřujeme výhodněji a rychleji kombinací pipet nebo byretami (odměrné válce jsou kalibrovány na doplnění) než vážením, přepočteme hmotnostní měrnou spotřebu extrahovadla m_E/m_R na objemovou V_E/V_R

$$\frac{m_E}{m_R} = \frac{V_E \rho_E}{V_R \rho_R}, \text{ odkud } \frac{V_E}{V_R} = \frac{m_E}{m_R} \cdot \frac{\rho_R}{\rho_E} \quad (16)$$

Sestava aparatury:

Pro extrakce potřebujeme běžné chemické nádobí pro extrakce a jodometrické stanovení acetonu jak je uvedeno v postupu při měření.

Postup při měření:

Příprava rozpouštědel

Pro extrakci musíme připravit rafinátové rozpouštědlo (vodu s 0,4 % 1-butylacetátu) a extrahovadlo (1-butylacetát s 1,9 % vody). Uvedená složení platí pro 20 °C. Nemáme údaje pro laboratorní teplotu použijeme pro přípravu uvedené hodnoty. Pro 1 kg rafinátového rozpouštědla a 1 kg extrahovadla spotřebujeme 0,986 kg, tj. 1,120 l acetátu a 1,014 kg, tj. 1,016 l vody. Odměřená množství rozpouštědel nalijeme do aspoň třílitrové láhve, přidáme asi 10 mg methylované, důkladně protřepeme a fáze v děličce rozdělíme. Obarvení rafinátové fáze usnadní její oddělování při extrakcích. Při oddělování by se nemělo do rafinátové fáze dostat extrahovadlo. Má menší hustotu a ztěžovalo by odlévání rafinátového rozpouštědla. Přítomnost rafinátového rozpouštědla v extrahovadle nevadí, usadí se na dně.

Protože extrakce bilancujeme hmotnostně a množství kapalin odměřujeme objemově, potřebujeme znát hustoty obou rozpouštědel. Stanovíme je odvážením např. 100 nebo 250 ml kapalin ve zvážených odměrných baňkách např. na předvážkách o walabor pro zatížení do 1 kg s citlivostí 0,1 g.

Příprava vstupního rafinátu

Do zvážené odměrné baňky o obsahu 500 ml připravíme roztok acetonu v rafinátovém rozpouštědle. Jeho koncentrace by měla být z hlediska jodometrického stanovení 3,5 až 3,8 g acetonu / l roztoku. Při hustotě acetonu 0,787 g / ml (22 °C) odměříme dělenou pipetou 2,2 až 2,4 ml acetonu do zvážené odměrné baňky, přilijeme asi 300 ml rafinátového rozpouštědla, promícháme, doplníme rafinátovým rozpouštědlem na objem 500 ml a rafinát znovu důkladně promícháme. Takto připravený rafinát zvážíme opět na kupecké váze nebo předvážce owalabor, vypočteme jeho hustotu a porovnáme ji s hustotou rafinátového rozpouštědla. Měla by se s ní shodovat.

Příprava odměrných roztoků

Připravíme odměrné roztoky přibližně 0,05 M I₂ a 0,1 M Na₂S₂O₃. Odměrný roztok thiosíranu standardizujeme na bromičnan nebo jodičnan draselný. Odměrný roztok jodu nestandardizujeme, stanovíme spotřebu na slepý pokus.

Slepý pokus

Slepým pokusem stanovíme průměrnou spotřebu A odměrného roztoku thiosíranu na pipetáž 50 ml odměrného roztoku jodu. Pro usnadnění viditelnosti menisku jodu přilepíme pod část obvodu rysky vyznačující objem tenký proužek papíru. Přesvědčíme se o odmaštění byrety a pipet.

Odměříme pipetou propláchnutou dvakrát asi 2 ml rafinátového rozpouštědla 10 ml rafinátového rozpouštědla do titrační baňky o obsahu 500 ml, z odměrného válečku přilijeme 50 ml 2M roztoku NaOH, přidáme pipetou propláchnutou odměrným roztokem jodu 50 ml odměrného roztoku jodu a necháme stát 10 min. Pak roztok okyselíme z odměrného válečku 50 ml 2M roztoku H₂SO₄ a ihned titrujeme odměrným roztokem thiosíranu do světležlutého zbarvení. Přidáme 5 ml roztoku škrobu a dotitrujeme. Stanovení opakujeme, pokud nezískáme alespoň dvě přijatelné spotřeby nelišící se více než o 0,2 ml a vypočteme průměrnou spotřebu A odměrného roztoku thiosíranu na 50 ml odměrného roztoku jodu.

Stanovení koncentrace W_{R0} vstupního rafinátu

Před extrakcí odlijeme do vysoké kádinky o obsahu 150 až 200 ml část důkladně promíchaného vstupního rafinátu a přikryjeme ji hodinovým sklem (těkavost acetonu). Pipetu o obsahu 10 ml propláchneme dvakrát asi 2 ml rafinátu, odpipetujeme 10 ml rafinátu do titrační baňky o obsahu 500 ml, přidáme z odměrného válečku 50 ml 2M roztoku NaOH a pak pipetou propláchnutou 0,05 M odměrným roztokem

jodu 50 ml odměrného roztoku jodu. Rozpuštěný aceton rychle reaguje za vzniku CHI_3 . Po 10 min. stání, kterých využijeme k přípravě titrace, opakovaných titrací a první extrakce, okyselíme suspenzi v titrační baňce 50 ml 2M roztoku H_2SO_4 z odměrného válečku a zhnědlou suspenzi titrujeme rychle po kapkách do světležlutého zbarvení. Po přidání 5 ml škrobového roztoku z odměrného válečku dotitrujeme do světlemodrého zbarvení a asi 10 s počkáme, zda se roztok neodbarví. Ne-li, přidáme další kapku a opět 10 s počkáme. Pomalým dotitrováním se vyhneme přetitrování. Zapišeme spotřebu B odměrného roztoku thiosíranu. Stanovení opakujeme do dosažení aspoň dvou přijatelných spotřeb B nelišících se více než o 0,2 ml. Ze spotřeby A odměrného roztoku jodu a průměrné spotřeby B odměrného roztoku thiosíranu vypočteme vstupní koncentraci acetonu c_{R0} v rafinátu a z ní podle rov.(11) koncentraci W_{R0} a podle rov.(12) hmotnost m_R rafinátového rozpouštědla v 1 l rafinátu .

Stanovení koncentrace W_{R1} jednoduché extrakce

Do dělicí nálevky o obsahu 500 ml odpipetujeme 100 ml vstupního rafinátu a podle rov.(16) objem extrahovadla $V_E = 100 \text{ ml} \cdot 1 \cdot 0,992 \text{ g ml}^{-1} / (0,876 \text{ g ml}^{-1}) = 100 \text{ ml} \cdot 1,132 \approx 100 \text{ ml} \cdot 1,13 \approx 113 \text{ ml}$, tj. 1,13 násobek objemu rafinátu. (Objem extrahovadla je prakticky shodný se správnějším objemem uvedeným ve vyhodnocení na základě stanovení W_{R1} jednoduché extrakce :

$$V_E = \frac{987,4 \text{ g l}^{-1}}{876 \text{ g l}^{-1}} = 1,127 \approx 1,13 \text{ l extrahovadla / l rafinátového rozpouštědla} .$$

Tento násobek budeme dodržovat při všech dalších extrakcích.

Obsah dělicí nálevky **intenzivně** protřepáváme aspoň 2 min. Pak vložíme dělicí nálevku do kruhu na stojanu a po rozvrstvení fází vypustíme spodní světle oranžový rafinát do vysoké kádinky o obsahu 150 až 200 ml a přikryjeme ji hodinovým sklem. Do druhé kádinky stejného obsahu vypustíme extrakt a rovněž ji přikryjeme hodinovým sklem. Pak pokračujeme ve stanovení postupem uvedeným při stanovení koncentrace W_{R0} . Koncentraci stanovujeme maximálně třikrát, protože je třeba šetřit rafinátem na další stanovení. Spotřeba rafinátu by měla být asi 40 ml.

Během desetiminutového stání suspenze CHI_3 před titrací připravíme další extrakci odměřením např. 60 ml rafinátu zbývajícího po prvním stanovení koncentrace acetonu. kombinací pipet nebo byretou. Extrahujeme objemem 68 ml (přesněji 67,8 ml) extraktu získaného po první extrakci (dodržení stejné měrné spotřeby extrahovadla m_E/m_R) již uvedeným postupem a stanovíme znovu spotřebu B odměrného roztoku

thiosíranu. Pokud jsme na proplach pipety spotřebovali více rafinátu, extrahujeme např. 55 ml rafinátu 62 (62,2) ml extraktu nebo 50 ml rafinátu 56,5 ml extraktu. Objemy fází volíme tak, aby byly snadno odečítatelné na stupnici odměrného válečku v závislosti na jejím dělení (po 1 nebo 0,5 ml), a aby byla dodržena stejná měrná spotřeba extrahovadla. K odměřování fází můžeme použít i byret nebo kombinaci pipet jak již bylo uvedeno. Práce s nimi je sice přesnější, ale zdlouhavější.

Smyslem druhé extrakce je zjištění, zda první extrakce proběhla do dosažení praktické rovnováhy a zda máme seriózní podklad pro výpočet rozdělovacího koeficientu k_W . Jsou-li spotřeby B odměrného roztoku thiosíranu vyšší než po první extrakci, byla spotřeba jodu na jodoformovou reakci nižší, tedy nižší i koncentrace acetonu v rafinátu. První extrakce tedy neproběhla do praktické rovnováhy a je třeba se pokusit o další, úspěšnější extrakce. Jsou-li spotřeby přibližně stejné (rozdíl do 0,2 ml), bylo prakticky dosaženo rovnováhy. Pak můžeme vypočítat průměrnou spotřebu B a hodnotu rozdělovacího koeficientu.

Protřepáváme-li při prvních dvou extrakcích opravdu intenzivně a dodržíme minimální předepsanou dobu třepání, postačí k dosažení praktické rovnováhy už první extrakce, což dokážeme téměř shodnou spotřebou odměrného roztoku thiosíranu po druhé extrakci.

Nedosáhneme-li uspokojivých výsledků, musíme jednoduchou extrakci opakovat, což se nestává.

Je-li poslední extrakcí potvrzeno praktické dosažení rovnováhy, využijeme výsledků kvantitativních stanovení koncentrací acetonu k výpočtu hodnoty rozdělovacího koeficientu k_W a konstrukci rovnovážné přímky o směrnici $1/k_W$ procházející počátkem nebo počátkem a bodem o souřadnicích např. $(W_{E1}; W_{R1})$ nebo jiných vhodně zvolených splňujících podmínku ($W_E = k_W W_R$; $W_R = W_E/k_W$).

Hodnota rozdělovacího koeficientu a rovnovážná přímka jsou pak důležitými kritérii míry dosažení rovnováhy dílčích extrakcí násobné extrakce.

Stanovení koncentrací W_{Ri} násobné extrakce se stejnou měrnou spotřebou čistého extrahovadla v každém stupni a s jeho celkovou měrnou spotřebou rovnou měrné spotřebě jednoduché extrakce

Pro realizaci n-stupňové extrakce bychom měli počítat se spotřebou asi 50 ml rafinátu na kvantitativní stanovení acetonu v každém stupni násobné extrakce. Abychom dodrželi srovnatelné podmínky pro posouzení extrakčních účinků jednoduché a násobné extrakce musíme

v každém stupni pracovat s jednou n-tinou měrné spotřeby jednoduché extrakce. Zvolíme-li časově přijatelnou trojnásobnou extrakci, potřebujeme 150 ml vstupního rafinátu extrahovat v prvním stupni $\frac{150}{3} \cdot 1,13 \text{ ml} = 56,5 \text{ ml}$ čistého extrahovadla, v druhém 100 ml rafinátu po

první extrakci $\frac{100}{3} \cdot 1,13 \text{ ml} \approx 37,7 \text{ ml}$ čistého extrahovadla a ve třetím 50

ml rafinátu po druhé extrakci $\frac{50}{3} \cdot 1,13 \text{ ml} \approx 18,8 \text{ ml}$ čistého extrahovadla.

Při více než třístupňové extrakci bychom postupovali analogicky, ale s větším objemem vstupního rafinátu.

Koncentrací acetonu v rafinátu stanovíme po každé dílčí extrakci třikrát již popsaným způsobem a použijeme ji k dalším výpočtům uvedeným v následujícím odstavci.

Zbývající rafináty a extrakty sléváme do zásobní láhve k regeneraci acetátu a acetonu.

Vyhodnocení výsledků měření:

Měřením zváženého objemu rafinátového rozpouštědla při 22 °C byla vypočtena jeho hustota 992 g / l, extrahovadla 876 g / l a výchozího rafinátu 0,992 g / ml. Při zvolené nebo zadané měrné spotřebě extrahovadla např.1, kdy $m_E = m_R$, je objemový poměr fází podle rov. (16), který je nutno dodržet při jednoduché extrakci $V_E / V_R = 1,13$.

Výchozí rafinát byl připraven rozpuštěním 2,6 ml (přibližně 2,3 g) odměřených dělenou pipetou v rafinátovém rozpouštědle a doplněním rafinátovým rozpouštědlem na obsah 500 ml v odměrné baňce.

Odměrné roztoky byly připraveny podle předpisů uvedených v příloze. 0,1097 M odměrný roztok thiosíranu byl standardizován na roztok 0,6725 g KBrO₃ / 250 ml roztoku.

Na slepý pokus bylo spotřebováno průměrně 45,2 ml 0,1097 M odměrného roztoku thiosíranu na 50 ml odpipetovaného odměrného roztoku jodu.

Pro dodržení zvolené měrné spotřeby extrahovadla $m_E / m_R = 1$ při jednoduché extrakci byl pro usnadnění práce vypočten objemový poměr spojením rov.(12) a (16)

$$1 = \frac{m_E}{m_R} = \frac{V_E \rho_E}{V_R (\rho_R - c_{R0}) \text{ g l}^{-1} \text{ rafinátového rozpouštědla}} =$$

$$= \frac{V_E \cdot 876 \text{ g extrahovadla} / (1 \text{ extrahovadla})}{V_R \cdot (992 - 4,62) \text{ g rafinátového rozpouštědla} / (1 \text{ rafinátu})},$$

odkud

$$\frac{V_E}{V_R} = \frac{987,4 \text{ l extrahovadla}}{876 \text{ l rafinátu}} = 1,127 \text{ l extrahovadla} / \text{l rafinátu} \approx$$

$$\approx 1,13 \text{ l extrahovadla} / \text{l rafinátu}$$

a při n- násobné 1,13 / n při dodržení stejné celkové měrné spotřeby extrahovadla jako při jednoduché extrakci. Z výsledku je zřejmé, že je prakticky shodný s výsledkem vypočteným jen podle rov.(16).

Při stanovení koncentrace acetonu v 10 ml vstupního rafinátu bylo spotřebováno na titraci nespotebovaného jodu průměrně 1,65 ml odměrného roztoku thiosíranu, takže koncentrace acetonu jsou

$$c_{R0} = \frac{(45,2 - 1,65) \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0,1097 \text{ mol l}^{-1} \cdot 58,08 \text{ g acetonu mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ ml l}^{-1}}{6 \cdot 10 \text{ ml}}$$

$$= \frac{(45,2 - 1,65) \cdot 0,1097 \cdot 58,08}{60} \text{ g acetonu} / \text{l rafinátu} =$$

$$= 4,6246 \text{ g acetonu} / \text{l rafinátu},$$

a podle rov.(11)

$$W_{R0} = \frac{4,6246 \text{ g l}^{-1}}{(992 - 4,6246) \text{ g l}^{-1}} = 4,68 \cdot 10^{-3}$$

kde hmotnost m_R rafinátového rozpouštědla v 1 l vstupního rafinátu je

$$m_R = \rho_{R0} - c_{R0} = (992 - 4,6246) \text{ g} = 987,4 \text{ g}$$

použitá při shora uvedeném výpočtu měrné spotřeby extrahovadla.

Po jednoduché extrakci bylo na odpipetovaných 10 ml rafinátu a 50 ml odměrného roztoku jodu spotřebováno průměrně 23,6 ml odměrného roztoku thiosíranu a vypočteny koncentrace $c_{R1} = 2,272 \text{ g acetonu} / \text{l rafinátu}$, $W_{R1} = 2,30 \cdot 10^{-3}$ a podle upravené rov.(7) hodnota rozdělovacího koeficientu

$$k_W = \left(\frac{W_{R0}}{W_{R1}} - 1 \right) \frac{m_R}{m_E} = \left(\frac{4,68 \cdot 10^{-3}}{2,30 \cdot 10^{-3}} - 1 \right) \cdot 1 = 1,035,$$

relativní hmotnostní zlomek extrahované složky v extraktu podle rov.(13)
 $W_{EI} = W_{R0} - W_{RI} = (4,68 - 2,30) \cdot 10^{-3} = 2,38 \cdot 10^{-3}$, podle rov.(3) nebo (15)
 $W_{EI} = k_W W_{RI} = 1,035 \cdot 2,30 \cdot 10^{-3} = 2,38 \cdot 10^{-3}$ a extrakční účinek podle
 rov.(10) $\varphi = \frac{(4,68 - 2,30) \cdot 10^{-3}}{4,68 \cdot 10^{-3}} = 0,509$

Při trojnásobné extrakci jednou třetinou měrné spotřeby extrahovadla jednoduché extrakce v každém ze tří stupňů platí podmínka

$$\left(\frac{m_E}{m_R} \right)_3 = \frac{1}{3} \left(\frac{m_E}{m_R} \right)_1$$

ve které index 3 přísluší trojnásobné extrakci s použitím čistého extrahovadla v každém stupni, index 1 jednoduché extrakci.

V prvním stupni trojnásobné extrakce bylo extrahováno podle shora uvedeného objemového poměru V_E / V_R 150 ml rafinátu 50 ml $\cdot 1,13 = 56,5$ ml extrahovadla, ve druhém 100 ml rafinátu po první extrakci 33,3 ml $\cdot 1,13 = 37,7$ ml čistého extrahovadla a ve třetím 50 ml rafinátu po druhé extrakci 16,6 ml $\cdot 1,13 = 18,8$ ml čistého extrahovadla. Objemy byly odměřeny kombinací pipet a dělených pipet.

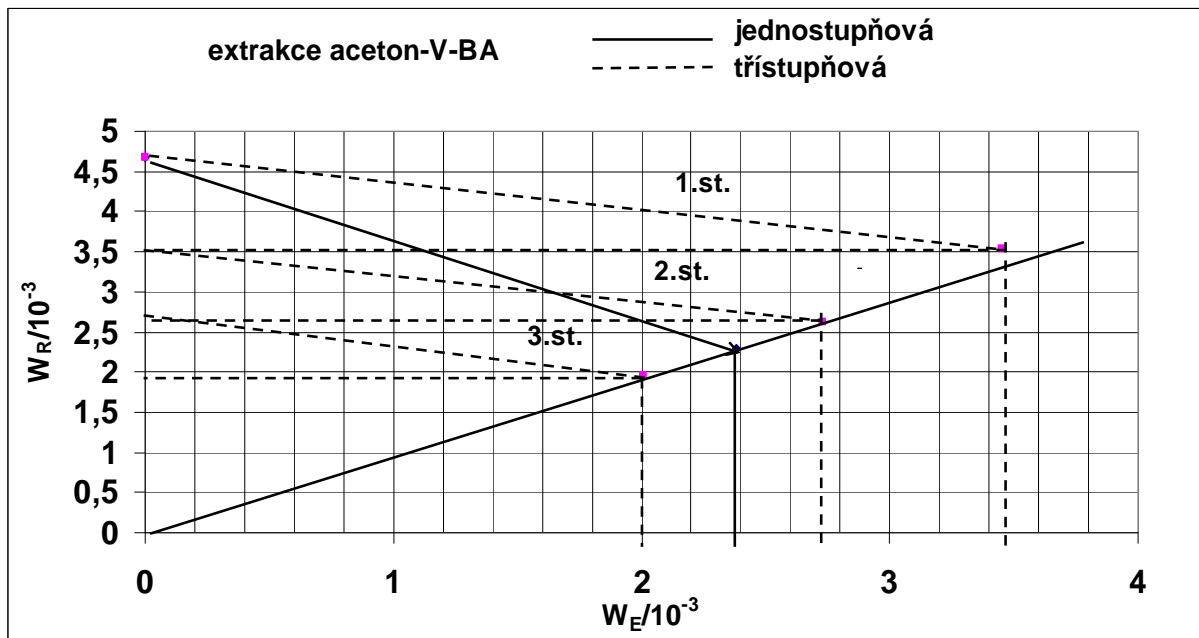
Po jednotlivých extrakcích bylo na odpipetovaných 10 ml rafinátu a 50 ml odměrného roztoku jodu spotřebováno průměrně 12,35 ml odměrného roztoku thiosíranu po první, 20,85 ml po druhé a 27,05 ml po třetí extrakci.

1) Podle vzoru uvedeného u jednostupňové extrakce byly vypočteny hodnoty uvedené v souhrnné tabulce obou druhů extrakcí s počáteční koncentrací rafinátu $c_{R0} = 4,625$ g acetonu / l rafinátu, $W_{R0} = 4,68 \cdot 10^{-3}$ a rozdělovacím koeficientem $k_W = 1,035$

Druh extrakce	$\frac{c_R}{\text{g l}^{-1}}$	$\frac{W_R}{10^{-3}}$	$\frac{W_E}{10^{-3}}$	$\frac{\varphi}{1}$
jednoduchá	2,29	2,30	2,38	0,509
trojnásobná				
1.stupeň	3,49	3,53	3,45	0,246
2.stupeň	2,59	2,62	2,73	0,440
3.stupeň	1,93	1,95	2,01	0,583

Z hodnot dosažených ve 3. stupni trojnásobné extrakce je zřejmé, že násobná extrakce je podstatně efektivnější než jednoduchá.

Průběh uvedených extrakcí znázorňuje graf:



Z grafu je zřejmé, že výsledky 1. stupně třístupňové extrakce jsou dosti vzdáleny od rovnováhy,

2) Průměrné složení spojených extraktů trojnásobné extrakce je váženým průměrem složení dílčích extraktů. Při stejné měrné spotřebě extrahovadla v každém stupni se vážený průměr shoduje se střední aritmetickou hodnotou

$$W_{E, \text{stř}} = (W_{E1} + W_{E2} + W_{E3}) / 3 = (3,45 + 2,73 + 2,01) \cdot 10^{-3} / 3 = 2,73 \cdot 10^{-3}$$

Průměrné složení extraktů je větší než složení extraktu jednoduché extrakce.

3) Z bilančních rovnic protiproudne extrakce R 8-82 a R 8-83 na str.171 učebnice teorie vyplývá pro měrnou spotřebu extrahovadla výraz

$$\frac{m_E}{m_R} = \frac{W_{R0} - W_{Rn}}{W_{E1} - W_{E(n+1)}}$$

do kterého dosazujeme za W_{Rn} výstupní koncentrace rafinátu, za $W_{E(n+1)} = 0$ vstupní koncentrace a za W_{E1} výstupní koncentrace extrahovadla. U trojnásobné je $W_{Rn} = W_{R3} = 1,95 \cdot 10^{-3}$, $W_{R0} = 4,68 \cdot 10^{-3}$ a $W_{E(n+1)} = W_{E4} = 0$ a $W_{E1} = 3,45 \cdot 10^{-3}$. Hodnota měrné spotřeby protiproudne extrakce je pak 0,791 oproti celkové měrné spotřebě trojnásobné extrakce ($m_E / m_R = 1$) a dokonce 0,491 oproti měrné spotřebě jednoduché extrakce za předpokladu, že na výstupu protiproudne extrakce by bylo dosaženo rovnovážného složení extraktu (minimální měrná spotřeba při které je $W_{E(n+1)} = k_W W_{R0} = 1,035 \cdot 4,68 \cdot 10^{-3}$).

Diskuse výsledků:

1) Z tabulky a grafu pracovních přímek je zřejmé, že trojnásobná extrakce je podstatně efektivnější než jednoduchá (hodnoty $W_R \cdot \varphi$).

V prvním stupni trojnásobné extrakce nebylo dosaženo praktické rovnováhy.

2) Průměrná koncentrace spojených extraktů trojnásobné extrakce je podstatně větší než koncentrace extraktu po jednoduché extrakci.

3) Při protiproudné extrakci by se dosáhlo stejného extrakčního účinku (konečné koncentrace rafinátu) jako při jednoduché a násobné extrakci s podstatně nižší měrnou spotřebou extrahovadla.

Kontrolní otázky:

1) Vysvětlete podobnost absorpce, adsorpce a extrakce.

2) Definujte slovně a matematicky extrakční rovnováhu.

3) Zdůvodněte použití relativních hmotnostních zlomků při bilancování extrakcí.

4) Odvoďte vzorec pro přepočet koncentrace v g/l roztoku a hmotnostního zlomku na relativní hmotnostní zlomek.

5) Přepočtěte Nernstův rozdělovací koeficient na koeficient s relativními hmotnostními zlomky a uveďte jak jej lze zjednodušit při nízkých koncentracích extrahované složky (v oboru platnosti Nernstova rozdělovacího zákona).

6) Nakreslete schéma jednoduché extrakce, napište její bilanci a vypočtěte obecně koncentraci rafinátu po extrakci.

7) Nakreslete schéma trojnásobné extrakce s použitím stejné měrné spotřeby extrahovadla v každém stupni a vypočtěte obecně koncentraci výstupního rafinátu.

8) Dokažte, že n -násobnou extrakcí při stejné měrné spotřebě extrahovadla v každém stupni lze dosáhnout čistšího rafinátu. Volte různá n , např. 2, 3 apod.

9) Jak je definován slovně a matematicky extrakční účinek? Nakreslete bilanční schémata a napište konkrétní rovnice pro jeho výpočet při jednoduché, trojnásobné a protiproudné extrakci.

10) Znázorněte graficky průběh jednoduché a násobné extrakce se stejnou a různou měrnou spotřebou extrahovadla v každém stupni a na grafech vysvětlete jak závisí složení rafinátů a extraktů na měrných spotřebách extrahovadla.

11) Jak závisí extrakční účinek na měrné spotřebě extrahovadla a rozdělovacím koeficientu? Odpovězte výpočty složení rafinátů jednoduché extrakce a) pro dvě různé měrné spotřeby extrahovadla (např. 1 a 2) při stejné hodnotě rozdělovacího koeficientu,

b) pro stejné měrné spotřeby extrahovadel s různými hodnotami rozdělovacích koeficientů (např. 5 a 10).

Příprava odměrných roztoků a jejich standardizace

Přibližně 0,05 M roztok I_2 připravíme odvážením 12,7 g I_2 v odvažovačce a jeho rozpuštěním ve 100 ml 25 % roztoku KI. Po rozpuštění jodu doplníme vodou na objem 1 l.

Přibližně 0,1 M roztok $Na_2S_2O_3$ připravíme rozpuštěním 25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ a 0,5 g Na_2CO_3 ve vodě a doplněním na objem 1 l.

Standardizace odměrného roztoku thiosíranu a) na $KBrO_3$, b) na KIO_3

a) Odvážíme z difference asi 0,7 g $KBrO_3$ přesně na 4 desetinná místa, rozpustíme v destilované vodě, roztok kvantitativně nalijeme do odměrné baňky o obsahu 250 ml, doplníme destilovanou vodou po rysku při 20 °C a důkladně promícháme.

Do titrační baňky o obsahu 500 ml odpipetujeme 25 ml roztoku bromičnanu, přidáme 2g KI, 5 ml 4M roztoku HCl nebo 5 ml 2M roztoku H_2SO_4 a zředíme 200 ml destilované vody. Titrujeme 0,1M odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$ do slabě žlutého zbarvení. Přidáme 10 ml roztoku škrobu a dotitrujeme z modrého zbarvení do odbarvení.

Standardizovat můžeme i na přímé navážky asi 0,07 g $KBrO_3$.

b) Odvážíme z difference asi 0,9 g KIO_3 přesně na 4 desetinná místa a připravíme zásobní roztok jak je popsáno v odst a).

Do jodové titrační baňky odpipetujeme 25 ml zásobního roztoku jodičnanu, přidáme 5 ml 4M roztoku HCl nebo 5 ml 2M roztoku H_2SO_4 , baňku uzavřeme zabroušenou zátkou a necháme 5 min. stát. Pak zátku opláchneme 1 % roztokem KI a titrujeme odměrným roztokem thiosíranu jak je popsáno v odst.a).

Standardizovat můžeme i na přímé navážky asi 0,09 g KIO_3 .

Příprava škrobového roztoku

1 g rozpustného škrobu se rozmíchá v kádince asi v 5 ml destilované vody a přelije za stálého míchání asi 250 ml vroucí vody a ochladí. Připravuje se vždy čerstvý, jinak by se musel konzervovat asi 2 mg HgI_2 .

Zpracování odpadních roztoků

1) Zbytky po titraci

Suspenze po titraci obsahuje nepatrná množství látek v malých koncentracích vyplývající z předpisu pro jodometrické stanovení acetonu. Po dekantaci nebo zfiltrování jodoformu se může kapalná fáze vylít do běžného odpadu (silně zředěný roztok butylacetátu a příslušných solí).

Vlhký jodoform se zvaží, vpraví do destilační baňky a vaří 10 min s 1,5 násobkem stechiometrického množství 2M roztoku NaOH nebo

KOH. Vzniklý alkalický roztok mravenčanu a jodidu lze po zředění vylít do běžného odpadu.

2) Proplachy pipet, zbytky rafinátů a extraktů

Uvedené roztoky se slévají do sběrné láhve označené „Extrakce-odpady (voda, butylacetát, aceton)“. Po protřepání se rozdělí v děličce na vodní fázi (spodní) a acetátovou (horní). Obě fáze se zpracovávají destilací.

3) Zpracování vodní fáze

Do tříhrdlé destilační baňky s kulatým dnem obsahu 1 l s varnými kamínky umístěné v topném hnízdě se nalije asi 600 ml vodní fáze obsahující vodu s 0,4 % acetátu a nepatrné množství acetonu. Do jednoho otvoru se vloží teploměr zasahující do roztoku, do středního frakční nástavec rovněž s teploměrem a sestaví se zbytek destilační aparatury. Při destilaci se jímají dvě frakce. Třetím hrdlem vyléváme destilační zbytek.

1.frakce se jímá do teploty varu azeotropu (90 °C) a pak ještě asi 50 ml z 500 ml vodní fáze se záměrem odstranit co největší množství acetonu. Frakce se rozvrství na vodní fázi a acetátovou.

Vodní má složení prakticky shodné se složením rafinátového rozpouštědla, ale obsahuje malé množství acetonu. Nalijeme ji do láhve označené nápisem „Regenerované rafinátové rozpouštědlo“. Použijeme ji přípravě vstupního rafinátu pro další cvičení..

Acetátová fáze obsahuje rovněž aceton a přidává se k extraktové fázi.

2.frakce se jímá v rozmezí 90 °C až 98 °C a neobsahuje prakticky aceton. V děličce se opět rozvrství.

Vodní fáze má složení shodné s rafinátovým rozpouštědlem a naleje se rovněž do láhve označené „Regenerované rafinátové rozpouštědlo“ a použije se rovněž pro přípravu vstupního rafinátu pro další cvičení.

Acetátová fáze se naleje do láhve označené „Regenerované extrahovadlo“.

3.frakce - destilační zbytek je prakticky jen methylovaná obarvená voda, kterou vylijeme do výlevky.

4) Zpracování extraktu

Extrakt zpracujeme ve stejné aparatuře jako rafináty.

1.frakci jímáme stejně jak je uvedeno u zpracování vodné fáze. Kondenzát se opět rozvrství na dvě fáze.

Vodní fázi nalijeme do láhve označené „Regenerované rafinátové rozpouštědlo“

Acetátovou fázi nalijeme zpět do sběrné láhve označené „Extrakce – odpady (voda, butylacetát, aceton“ protože obsahuje relativně nejvíce acetonu.

2.frakce jímáná v rozmezí teplot varu azeotropu a čistého acetátu 90,2 °C až 126 °C neobsahuje prakticky aceton. Kondenzát se opět rozvrství.

Vodní fázi nalijeme do láhve označené „Regenerované rafinátové rozpouštědlo“.

Acetátovou fázi nalijeme do láhve označené „Regenerované extrahovadlo“.

3.frakci jímáme při 126 °C. Je prakticky čistým butylacetátem a nalijeme ji do láhve označené „butylacetát z extrakce“.

Stanovení vstupních koncentrací v regenerátech

Koncentraci acetonu v regenerovaném rafinátovém rozpouštědle stanovíme opět jodometricky. Bilančním výpočtem můžeme upravit jeho hodnotu na požadovanou.

Koncentraci acetonu v regenerovaném extrahovadle stanovíme tak, že ke 110 ml extrahovadla v dělicí nálevce přidáme 100 ml čerstvě připraveného (ne regenerovaného) rafinátového rozpouštědla a extrahujeme aceton do rafinátové fáze způsobem popsaným u jednoduché extrakce. Extrakci opakujeme do dosažení maximální koncentrace acetonu v rafinátové fázi, kterou stanovíme jodometricky. Z ní a známé hodnoty rozdělovacího koeficientu k_W (= 1,035 při 22 °C) vypočteme vstupní koncentraci acetonu W_{EO} v regenerovaném extrahovadle (bývá zanedbatelná)..

Podobně postupujeme při stanovení vstupních koncentrací ve směsích regenerovaných fází doplněných čerstvě připravenými.