

**Wprowadzenie**

**Ekstrakcja** (z łac. *extraho* – wyciągam) to metoda rozdziału mieszanin wykorzystująca różnice rozpuszczalności składników mieszaniny w różnych rozpuszczalnikach. Metoda ta opiera się na wprowadzeniu substancji (najczęściej cieczy), w której jeden ze składników rozpuszcza się lepiej niż pozostałe. Ekstrakcja będzie efektywna wówczas, gdy roztwór tego składnika we wprowadzonej substancji nie miesza się z pozostałą częścią mieszaniny – wówczas można łatwo oddzielić je od siebie.

Dla przykładu weźmy mieszaninę stałego węgla wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) i stałego jodu ( $\text{I}_2$ ). Jod pierwiastkowy dobrze rozpuszcza się w chloroformie ( $\text{CHCl}_3$ ), a węgiel wapnia się w nim nie rozpuszcza. Jeżeli zatem do mieszaniny  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{I}_2$  dodamy chloroformu i wymieszymy, to uda nam się oddzielić jod od węgla wapnia: jod będzie rozpuszczony w chloroformie, a węgiel wapnia pozostanie nierozpuszczonym ciałem stałym.

Opisana metoda ekstrakcji to tzw. **ekstrakcja w układzie ciecz – ciało stałe**. W podobny sposób zachodzi np. proces parzenia kawy lub herbaty. Substancje smakowe oraz barwniki dobrze rozpuszczają się w gorącej wodzie, a fragmenty ziaren lub liści nie rozpuszczają się w wodzie. Dodając zatem gorącej wody do nasion kawy lub liści herbaty uzyskujemy roztwór pewnych substancji (ulegają one wyekstrahowaniu), a pozostałość jest nierozpuszczona. Na tej zasadzie działa także stosowana w przemyśle perfumeryjnym technika *enfleurage* polegająca na wyodrębnianiu olejków eterycznych (głównie z bardzo delikatnych, wrażliwych na działanie ciepła kwiatów, takich jak jaśmin, tuberoza lub kwiat pomarańczy) poprzez pochłanianie substancji zapachowych przez tłuszcze. Płatki kwiatów lub inne części rośliny umieszcza się w tłustym oleju (oliwy z oliwek bądź łoju wieprzowego i wołowego), który rozpuszcza substancje odpowiedzialne za zapach kwiatów, a resztki rośliny oczywiście pozostają bez zmian.

Drugim typem ekstrakcji, stosowanym nawet częściej (zwłaszcza w laboratorium), jest **ekstrakcja w układzie ciecz – ciecz**. W tej metodzie do roztworu zawierającego analizowane substancje wprowadza się drugi rozpuszczalnik, niemieszający się z tym pierwszym. Odpowiednie substancje „przechodzą” z jednej cieczy do drugiej, tzn. zawsze w kierunku tego rozpuszczalnika, w którym lepiej się rozpuszczają. Takie zachowanie jest skutkiem działania **prawa podziału Nernsta**, które głosi, że w danym układzie dwóch niemieszających się wzajemnie cieczy stosunek stężenia analizowanej substancji rozpuszczonej w jednej cieczy do stężenia tej substancji w drugiej cieczy jest wielkością stałą i nazywa się **współczynnikiem podziału Nernsta** ( $k$ ):

$$k = \frac{c_1}{c_2} = \text{const}$$

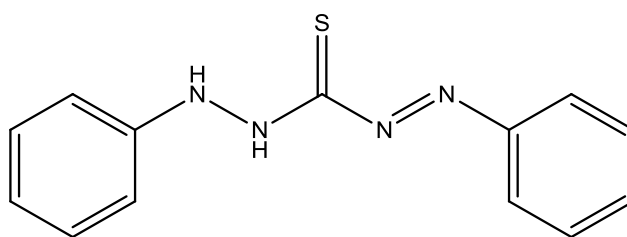
gdzie:  $c_1$  – stężenie danej substancji w pierwszej cieczy,  $c_2$  – stężenie danej substancji w drugiej cieczy.

A zatem, jeśli np. do wodnego roztworu pewnej substancji doda się czystego alkoholu butylowego (jest to ciecz nierozpuszczalna w wodzie), to substancja ta na drodze **dyfuzji** przynajmniej w pewnym stopniu (zależnym od wartości współczynnika  $k$ ) „przewędruje” do alkoholu butylowego. Substancja ta będzie teraz obecna zarówno w roztworze wodnym, jak i w roztworze w alkoholu butylowym, a stosunek stężeń tej substancji w obu cieczach będzie stały i charakterystyczny dla danego układu ciecz 1 – ciecz 2 – substancja rozpuszczona.

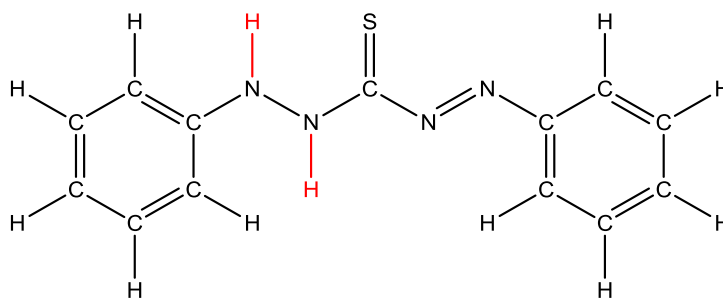
Ekstrakcja w układach ciecz – ciecz znajduje zastosowanie głównie w technologicznych procesach produkcji różnych substancji chemicznych. Procesy te polegają bowiem najczęściej na przeprowadzeniu reakcji, w której powstaje żądana substancja, ale po reakcji obecnych jest w układzie wiele zanieczyszczeń. Możliwe jest wówczas:

- dodanie takiego rozpuszczalnika, który możliwie selektywnie rozpuści daną substancję (produkt reakcji), a zanieczyszczenia pozostaną nierozpuszczone,
- wprowadzenie rozpuszczalnika, który rozpuszcza zanieczyszczenia, natomiast produkt syntezy nie rozpuszcza się w nim.

Zastosowanie procesu ekstrakcji poznamy na przykładzie ekstrakcyjnego rozdziału mieszaniny jonów. Zadanie to polega na określeniu składu otrzymanej mieszaniny na podstawie wyników reakcji jonów obecnych w próbce z **ditizonem (difenylotiokarbazonem)**. Jest to brunatno-czarne ciało stałe, trudno rozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne jednak w etanolu ( $C_2H_5OH$ ), chloroformie ( $CHCl_3$ ) i tetrachlorometanie ( $CCl_4$ ) z utworzeniem roztworów o barwie zielonej. Ditizon ma poniższy wzór szkieletowy:



oraz odpowiadający mu wzór strukturalny:



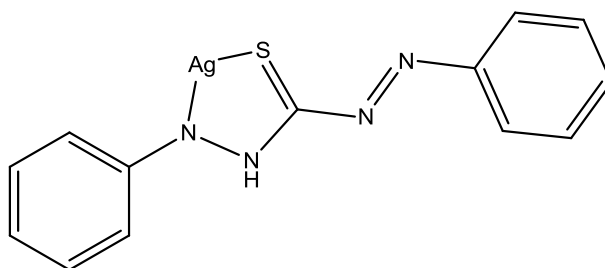
Zaznaczone kolorem atomy wodoru nadają całej cząsteczce charakter bardzo słabego kwasu.

Dla prostoty zapisu ditizon (difenylotiokarbazon) często oznacza się skrótem  $H_2dit$ , gdzie fragment „dit” oznacza dwuujemny anion ditizonu ( $dit^{2-}$ ), a „ $H_2$ ” odnosi się do wyróżnionych atomów wodoru (połączonych z atomami azotu).

Ditizon jako **ligand** tworzy z jonami metali związki kompleksowe o charakterze **chelatów wewnętrznych (związków wewnętrznokompleksowych)**, których cechami charakterystycznymi są:

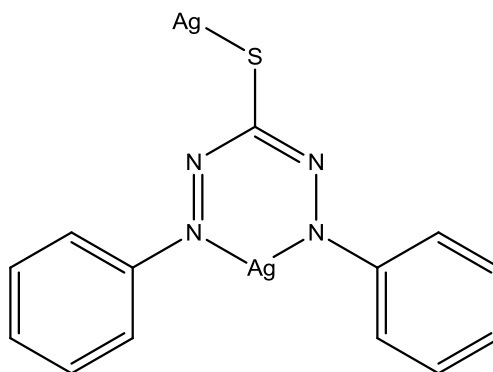
- łączenie się ditizonu z jonem metalu za pomocą dwóch atomów (atom siarki i jeden z atomów azotu albo dwa atomy azotu) – sprawia to, że ditizon jest ligandem **chelatowym** (czyli wielokleszczowym), a konkretnie ligandem **didentnym** (dwukleszczowym),
- brak ładunku kompleksu (są obojętne elektrycznie), ponieważ dodatni ładunek kationu metalu jest zrównoważony ujemnym ładunkiem anionu ditizonu.

Związki te różnią się budową w zależności od pH środowiska. Przykładowo w środowisku kwasowym atomami ligandowym ditizonu (tj. atomami, które bezpośrednio łączą się z centralnym kationem metalu) są: atom siarki i atom azotu. W tych warunkach ditizon występuje jako anion jednoujemny  $Hdit^-$  (dysocjacji uległo wiązanie N–H położone dalej od grupy C=S). Wzór kompleksu ditizonu z jonem srebra ( $Ag^+$ ) w środowisku kwasowym ma postać:



W uproszczony sposób kompleks ten możemy przedstawić jako  $[Ag(Hdit)]$ .

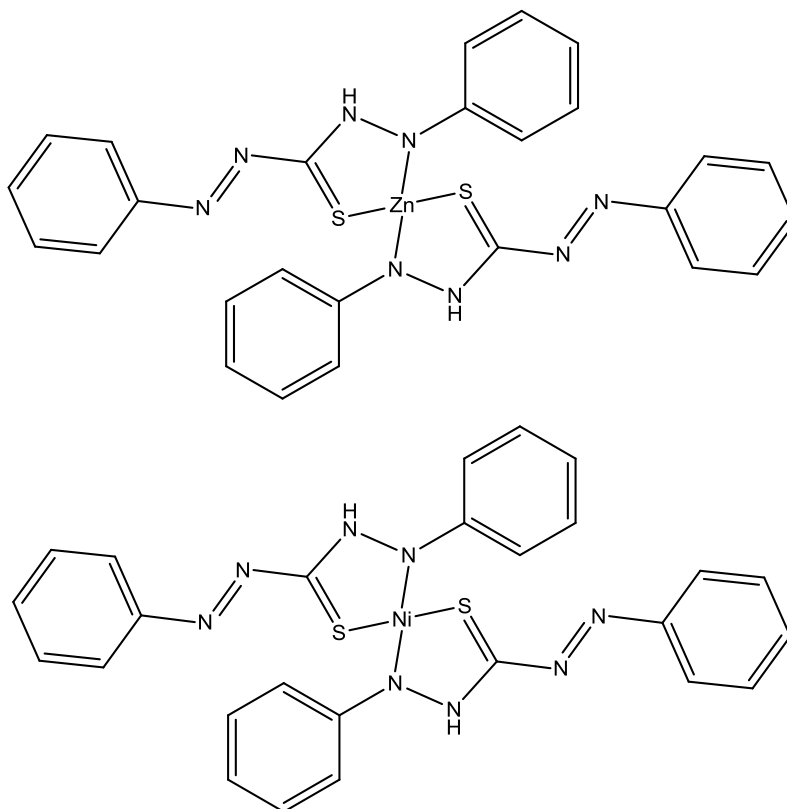
Z kolei w środowisku zasadowym atomami ligandowym są dwa atomy azotu, a sam ditizon jest wówczas jonem dwuujemnym ( $dit^{2-}$ ), gdyż dysocjacji ulega kolejne wiązanie N–H. Wzór kompleksu ditizonu ze srebrem w środowisku zasadowym ma postać:



Kompleks  $Ag$  – ditizon ma w środowisku zasadowym charakter **kompleksu wielordzeniowego**, gdyż występują w nim dwa jony centralne (dwa jony  $Ag^+$ ). Wzór uproszczony

tego połączenia ma postać  $[\text{Ag}_2(\mu\text{-dit})]$ , przy czym symbol  $\mu$  (mi) oznacza, że ligand pełni funkcję mostka łączącego dwa centra koordynacyjne (dwa jony centralne).

Ditizon tworzy podobne kompleksy z wieloma kationami metali. Połączenia te są zazwyczaj barwne i dzięki temu reakcje z ditizonem służą do wykrywania, a także do oznaczania jonów metali. Poniżej przedstawiono wzory kompleksów ditizonu z jonami cynku ( $\text{Zn}^{2+}$ ) oraz niklu(II) ( $\text{Ni}^{2+}$ ).



W poniższej tabeli zebrano barwy i wzory produktów reakcji pospolitych kationów z ditizonem.

| Kation                                   | Barwa kompleksu z ditizonem  | Wzór kompleksu   |
|--|--|--|
| kation srebra ( $\text{Ag}^+$ )          | w środowisku kwasowym: żółta<br>w środowisku zasadowym: fioletowa                      | $[\text{Ag}(\text{Hdit})]$<br>$[\text{Ag}_2(\mu\text{-dit})]$    |
| kation ołowiu(II) ( $\text{Pb}^{2+}$ )   | ceglastoczerwona   | $[\text{Pb}(\text{Hdit})_2]$                                     |
| kation rtęci(II) ( $\text{Hg}^{2+}$ )    | w środowisku kwasowym: żółtopomarańczowa<br>w środowisku zasadowym: purpurowo-czerwona | $[\text{Hg}(\text{Hdit})_2]^*$<br>$[\text{Hg}(\text{Hdit})_2]^*$ |
| kation bizmutu(III) ( $\text{Bi}^{3+}$ ) | pomarańczowożółta  | $[\text{Bi}(\text{Hdit})_3]$                                     |
| kation miedzi(II) ( $\text{Cu}^{2+}$ )   | w środowisku kwasowym: fioletowa<br>w środowisku zasadowym: czerwono-brunatna          | $[\text{Cu}(\text{Hdit})_2]^*$<br>$[\text{Cu}(\text{Hdit})_2]^*$ |
| kation cynku ( $\text{Zn}^{2+}$ )        | purpurowo-czerwona (malinowa)  | $[\text{Zn}(\text{Hdit})_2]$                                     |
| kation niklu(II) ( $\text{Ni}^{2+}$ )    | brunatna   | $[\text{Ni}(\text{Hdit})_2]$                                     |

\* różne struktury kompleksów

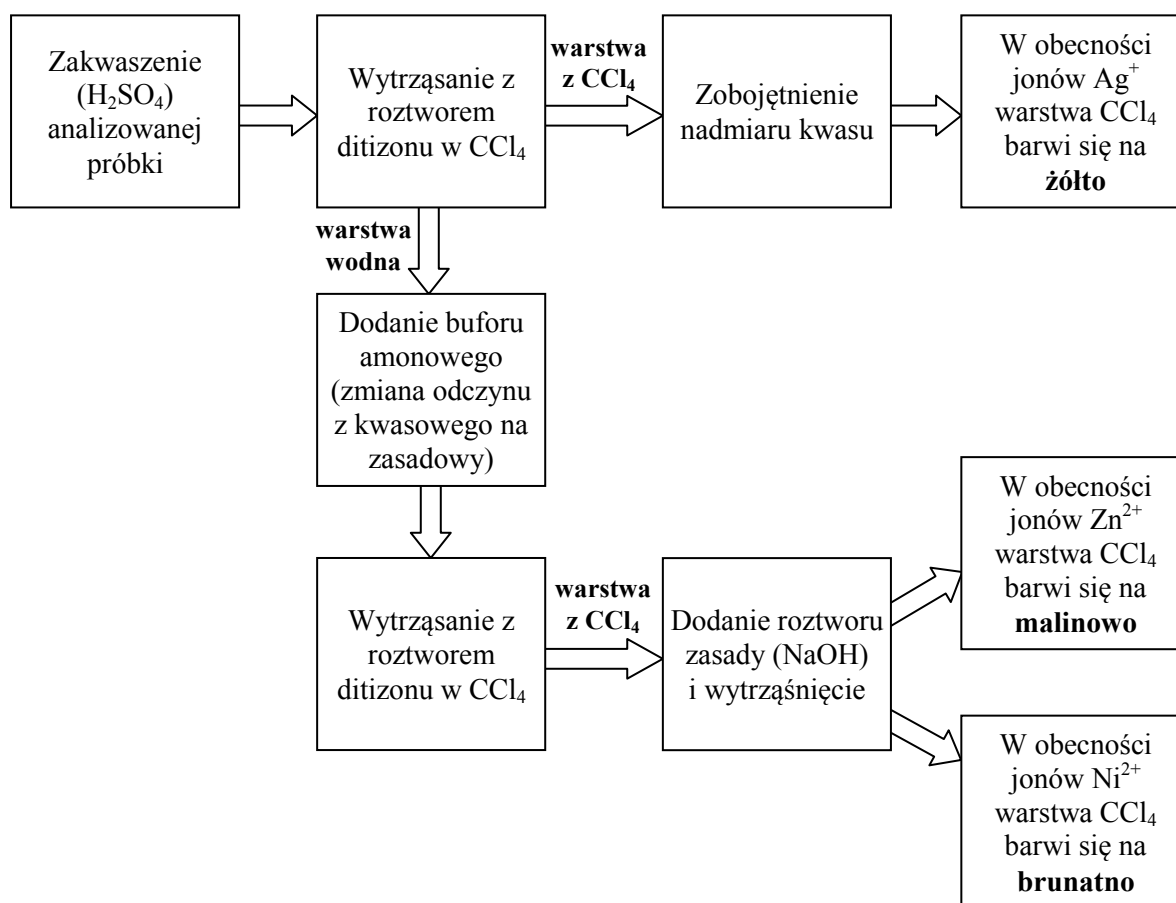
Zadanie, które należy rozwiązać w niniejszym ćwiczeniu opiera się na określeniu składu roztworu na podstawie reakcji z ditizonem. Roztwór ten może zawierać jeden lub dwa spośród trzech

kationów: srebra ( $\text{Ag}^+$ ), cynku ( $\text{Zn}^{2+}$ ) i niklu(II) ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Wykonywane czynności będą polegały na wprowadzeniu ditizonu do roztworu (badanej mieszaniny kationów), a następnie wyekstrahowaniu powstających chelatów wewnętrznych do tetrachlorometanu ( $\text{CCl}_4$ ), w którym ujawniają się wymienione w powyższej tabeli barwy świadczące o obecności danego kationu.

Pewnym uproszczeniem jest wprowadzenie od razu ditizonu i tetrachlorometanu, tzn. roztworu ditizonu w tetrachlorometanie. Taki roztwór nie miesza się z wodą (tetrachlorometan jest zupełnie niepolarny i opada na dno naczynia), zatem konieczne będzie wytrząśnięcie zawartości naczynia, w którym będzie prowadzona reakcja. Do rozdzieleniu się warstw niemieszających się ze sobą cieczy będzie można obserwować barwy roztworów, w szczególności roztworu na dnie naczynia (będzie to roztwór kompleksu metalu z ditizonem w tetrachlorometanie).

W ekstrakcyjnym rozdzielaniu mieszaniny jonów  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  wykorzystuje się fakt, że jony  $\text{Ag}^+$  jako jedyne tworzą połączenie z ditizonem w środowisku kwasowym. Jony cynku i niklu(II) pozostają niezmienione. Dopiero po podwyższeniu pH (zmianie odczynu z kwasowego na zasadowy) kationy  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  tworzą chelaty z ditizonem.

Schemat rozdzielania ekstrakcyjnego mieszaniny kationów srebra, cynku i niklu(II) przedstawia poniższy rysunek.



### Literatura

1. T. Lipiec, Z. S. Szmal, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 5.5.1.6.).

### Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Wyjaśnij, na czym polega proces ekstrakcji.
2. Jakie znasz rodzaje układów ekstrakcyjnych? Podaj przykłady.
3. Omów prawo podziału Nernsta.
4. Na czym polega proces *enfleurage*?
5. Wymień zastosowania ekstrakcji.
6. Wyjaśnij pojęcia: ligand chelatowy, chelat wewnętrzny, kompleks wielordzeniowy.
7. Narysuj wzór strukturalny ditizonu i zaznacz na nim kwasowe atomy wodoru.
8. Jaką barwę mają kompleksy ditizonu z jonami: srebra, cynku, niklu(II), bizmutu(III)?
9. Na czym opiera się rozdział kationów  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  metodą ekstrakcji z ditizonem?

### Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

**Zadanie 1.** Oblicz, ile kropli stężonego roztworu kwasu siarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o stężeniu procentowym 98% i gęstości  $1,8361 \text{ g/cm}^3$  potrzeba do sporządzenia  $10 \text{ cm}^3$  roztworu o stężeniu  $1,5 \text{ mol/dm}^3$ . Przyjmij, że jedna kropla ma objętość  $0,05 \text{ cm}^3$ .

**Zadanie 2.** Oblicz, jaka masa stałego wodorotlenku sodu (NaOH) jest potrzebna do sporządzenia  $10 \text{ cm}^3$  roztworu o stężeniu  $3 \text{ mol/dm}^3$ .

### Wykonanie

Sporządzić  $10 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o stężeniu  $1,5 \text{ mol/dm}^3$ . W tym celu do cylindra miarowego o pojemności  $10 \text{ cm}^3$  wprowadzić  $5 \text{ cm}^3$  wody destylowanej, następnie obliczoną w **zadaniu 1.** liczbę kropli stężonego kwasu siarkowego(VI), a na koniec dopełnić wodą aż do objętości  $10 \text{ cm}^3$ . Zawartość wymieszać za pomocą bagietki i przelać do małej zlewki.

Sporządzić  $2 \text{ cm}^3$  buforu amonowego o  $\text{pH} = 10$ . W tym celu na wadze odważyć  $0,15 \text{ g}$  chlorku amonu ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), odważkę przenieść do próbówki, a następnie dodać  $1 \text{ cm}^3$  stężonego amoniaku ( $\text{NH}_3$ ),  $1 \text{ cm}^3$  wody destylowanej i wymieszać.

Na wadze odważyć obliczoną w **zadaniu 2.** masę wodorotlenku sodu (NaOH), odważkę przenieść do małej zlewki i rozpuścić  $10 \text{ cm}^3$  wody.

**Barwy kompleksów metali z ditizonem**

Do trzech probówek wprowadzić po 1 cm<sup>3</sup> roztworów:

- do probówki 1: azotanu(V) srebra (AgNO<sub>3</sub>),
- do probówki 2: siarczanu(VI) niklu(II) (NiSO<sub>4</sub>),
- do probówki 3: siarczanu(VI) cynku (ZnSO<sub>4</sub>).

Następnie do każdej probówki dodać 1 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego(VI) (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o stężeniu 1,5 mol/dm<sup>3</sup> i 1 cm<sup>3</sup> roztworu ditizonu w CCl<sub>4</sub>. Probówki zatkać korkiem i energicznie wytrząsać przez około 1 minutę. Po tym czasie odstawić probówki do statywu, poczekać na rozdzielanie warstw i zanotować obserwacje.

Do probówek dodać następnie po 2 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) o stężeniu 3 mol/dm<sup>3</sup>, probówki zatkać korkiem i ponownie wytrząsnąć przez około 1 minutę. Zanotować obserwacje.

**Ekstrakcyjny rozdział jonów srebra, niklu(II) i cynku**

Do suchej, dosyć szerokiej probówki wprowadzić 1 cm<sup>3</sup> analizowanej próbki (mieszaniny jonów), dodać 5 kropli roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu 1,5 mol/dm<sup>3</sup> i dokładnie wymieszać (wstrząsając). Następnie dodać 1 cm<sup>3</sup> roztworu ditizonu w CCl<sub>4</sub>, probówkę zatkać korkiem i wytrząsnąć przez 1 minutę. Po tym czasie odstawić probówkę do statywu i poczekać na rozdzielanie warstw. Górną warstwę (wodną) odessać za pomocą pipetki i przenieść do innej probówki (oznaczyć ją jako **W**).

Do pozostałej w pierwszej probówce warstwy z CCl<sub>4</sub> dodać 1 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i 5 kropli roztworu NaOH o stężeniu 3 mol/dm<sup>3</sup>. Probówkę zatkać korkiem i wytrząsnąć przez 1 minutę. Odstawić probówkę do statywu i poczekać na rozdzielanie warstw. Jeśli dolna warstwa ma zabarwienie takie, jak kompleks ditizonu z jonem Ag<sup>+</sup> (żółte), to świadczy to o obecności jonów srebra w analizowanej próbce.

Do probówki **W** dodać 1 cm<sup>3</sup> buforu amonowego i 1 cm<sup>3</sup> roztworu ditizonu w CCl<sub>4</sub>. Probówkę zatkać korkiem i wytrząsnąć przez 1 minutę. Po tym czasie odstawić probówkę do statywu i poczekać na rozdzielanie warstw. Odessać wówczas górną warstwę (wodną), a do warstwy z CCl<sub>4</sub> dodać 1 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i 5 kropli roztworu NaOH. Probówkę zatkać korkiem i wytrząsnąć przez 1 minutę. Odstawić probówkę do statywu i poczekać na rozdzielanie warstw. Jeśli dolna warstwa ma zabarwienie takie, jak kompleks ditizonu z jonem Zn<sup>2+</sup> (malinowe), to świadczy to o obecności jonów cynku w analizowanej próbce; jeśli natomiast zabarwienie jest takie, jak kompleks ditizonu z jonem Ni<sup>2+</sup> (brunatne), to świadczy to o obecności jonów niklu(II) w analizowanej próbce.

### Utylizacja odpadów

1. Niezużyte roztwory wodorotlenku sodu i kwasu siarkowego(VI) należy obficie rozcieńczyć wodą i dopiero wówczas można wylać do kanalizacji, spłukując wodą z kranu.
2. Resztki roztworów zawierające tetrachlorometan ( $\text{CCl}_4$ ) umieścić w pojemniku F.
3. Resztki roztworów bez tetrachlorometanu (warstwy wodne) umieścić w pojemniku S.