

Extractie

auteur A.J. Oostenbrink

Avans Hogeschool
2005



INHOUDSOPGAVE

3	THEORIE EXTRACTIE	
3.1	Inleiding	2
3.2.	Vast/vloeistof of S/L-extractie	2
3.2.1	Inleiding	2
3.2.2	Soxhlet-extractie	3
3.2.3	Randall methode	4
3.3	Vloeistof/vloeistof of L/L-extractie	4
3.3.1	Inleiding	6
3.3.2	Wat lost waarin op?	6
3.3.3	Zuur/base extracties	7
3.3.4	Enkele definities	10
3.3.5	Enkele praktische tips	10
3.4	De verdelingscoëfficiënt K	12
3.5	Opgaven	15

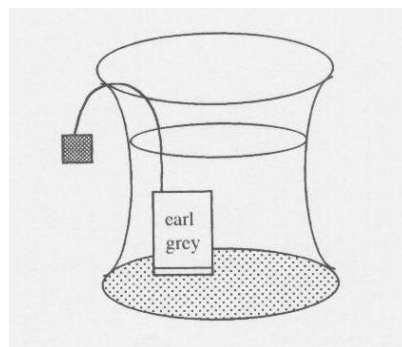
H3. Theorie extractie

3.1 Inleiding

Extractie is een van de oudste chemische handelingen die de mensheid toepast. Het bereiden van bijvoorbeeld een kop koffie of thee vereist de extractie van smaak en geurstoffen uit het gedroogde plantaardige materiaal met heet water. Waterige extracten van laurierbladen, kaneelstokjes, peperkorrels en kruidnagelen worden gebruikt als smaakmakers voor voedsel.

Organische chemici zijn sinds anderhalve eeuw bezig met het extraheren, isoleren, zuiveren en karakteriseren van ontelbare stoffen die worden geproduceerd uit planten die al eeuwen worden gebruikt voor medicijnen en parfums. Enkele voorbeelden van deze stoffen zijn: quinine van de cinchona boom, morfine van de opium papaver, cocaïne van de cocabladeren en menthol van pepermuntolie.

Het bereiden van een kop thee is een voorbeeld van een vast/vloeistof extractie. Naast de *vast/vloeistof extracties* zijn er nog twee andere soorten extractie te onderscheiden: de *vloeistof/vloeistof extractie* en de *zuur/base extractie* (eigenlijk een speciale vorm van vloeistof/vloeistof extractie).



Figuur 3.1. Het maken van een kop thee is een voorbeeld van een extractie.

3.2. Vast/vloeistof of S/L-extractie

3.2.1 Inleiding

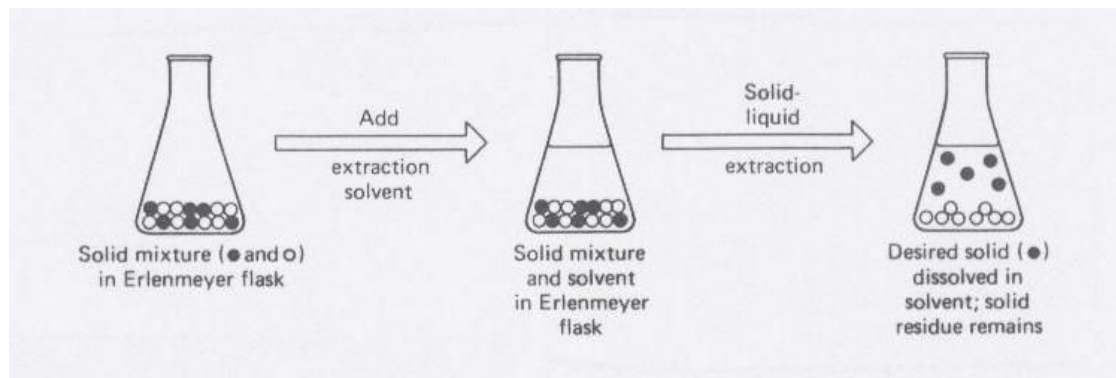
Vaste/vloeistof extractie is de extractie methode die je vaak gebruikt bij het bereiden van dranken/maaltijden. Het bereiden van een kop koffie of thee zijn dagelijks terugkerende vast/vloeistof extracties. Ook de andere in § 3.1 genoemde voorbeelden zijn vrijwel allemaal voorbeelden van vast/vloeistof extracties.

Het principe van deze extracties is: een vaste stof met een geschikt oplosmiddel in contact laten komen.

Vaak is daarbij verwarming noodzakelijk om de extractie te versnellen. Lost alleen het gewenste extract op in het oplosmiddel (zie figuur 3.2) dan kan, na het verwijderen van het residu, met het afdampen van het oplosmiddel worden volstaan om het extract in handen te krijgen.

Helaas is dit vaak niet het geval. Meestal zitten er, door deze extractie stap, nog andere ongewenste stoffen in het oplosmiddel en zijn andere zuiveringsstappen nog noodzakelijk (bijvoorbeeld vloeistof/vloeistof extractie).

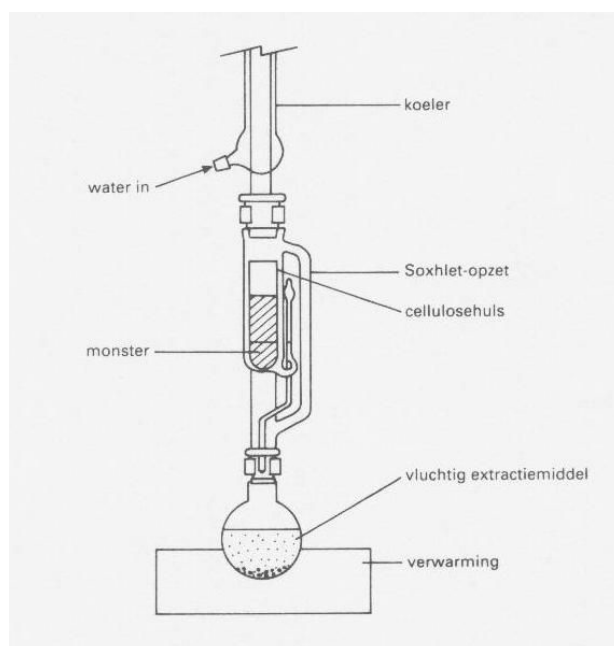
In het hierna volgende deel worden twee typen extractie methoden behandeld die worden gebruikt bij vast/vloeistof extracties: het Soxhlet-apparaat en de extractie volgens de Randall methode.



Figuur 3.2 Principe van een S/L-extractie.

3.2.2 Soxhlet-extractie

Continue/langdurige en/of uitputtende S/L-extracties kunnen worden uitgevoerd met een *Soxhlet-apparaat* (zie figuur 3.3)



Figuur 3.3 Een Soxhlet-extractie opstelling.

Principe

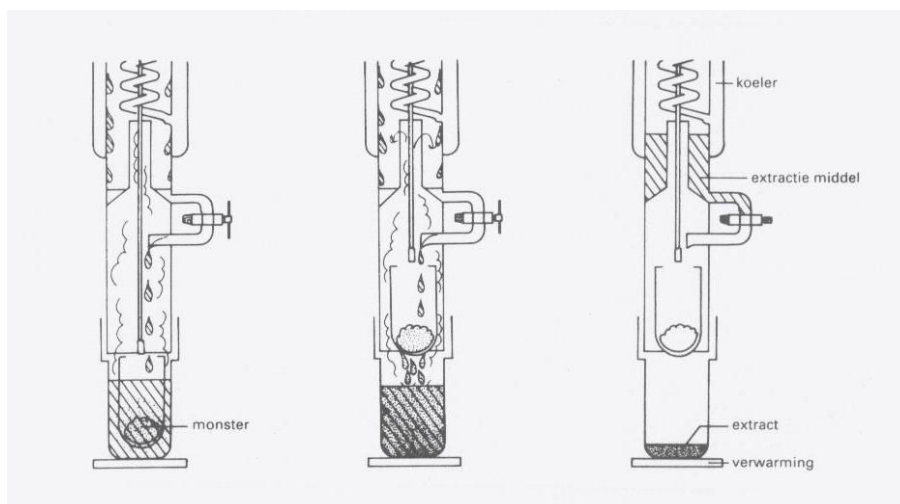
Een fijn gemalen vaste stof (ook wel bladeren of zaden etc.) wordt daartoe geplaatst in een extractie huls, meestal is dit een cellulose huls. Door verwarming van de onderste kolf met daarin het oplosmiddel, verdampt er oplosmiddel dat daarna omhoog stijgt in de buis. Bij de koeler wordt het zodanig afgekoeld dat het als vloeistof naar beneden stroomt en in de huls met de te extraheren vloeistof komt te staan. Het niveau in de huls stijgt doordat er steeds meer oplosmiddel in de loop van de tijd verdampt.

Dit gebeurt totdat het vloeistofniveau zo hoog is dat deze via het glazen overloopbuisje in één keer volledig wordt overgeheveld. Dit oplosmiddel met extract verzamelt zich onder

in de kolf. Doordat er nog steeds verwarming plaatsvindt van het oplosmiddel begint het proces van het vollopen van de cellulosehuls weer van voren af aan. Dit proces wordt pas stopgezet indien vrijwel alle te extraheren stof onder in de kolf terecht is gekomen.

3.2.3 Randall methode

Tegenwoordig is er speciale extractie apparatuur ontwikkeld, werkend volgens de *Randall-methode* (zie figuur 3.4). Tijdens deze extractie procedure zijn er 3 stappen te onderscheiden.



Figuur 3.4 De driestaps vloeistof extractie volgens de Randall-methode.

1. In de eerste stap wordt al het oplosmiddel in contact gebracht met het te extraheren monster. Het refluxen wordt voortgezet tot het overgrote deel van de te extraheren stof in oplossing is.
2. Om het laatste beetje van de te extraheren stof uit het monster te krijgen laat men in stap 2 het monster in contact komen met *zuiver* oplosmiddel. De drijvende kracht tot oplossen is immers groter als oplossing waarmee monster in contact komt nog geen concentratie van de te extraheren stof bevat. Hiertoe wordt in de 2^e stap het monster uit de oplossing gehaald en komt alleen gecondenseerde damp van de oplossing in aanraking met het monster.
3. Tijdens de 3^e stap laat men het oplosmiddel dat is verdampt niet terugvloeien. Het ingedampte extract bevindt zich nu in het onderste gedeelte van de opstelling.

3.3 Vloeistof/vloeistof of L/L-extractie

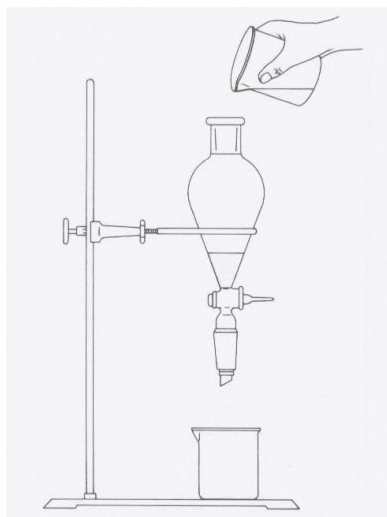
3.3.1 Inleiding

Samen met destillatie en herkristallisatie is extractie één van de meest gebruikte scheidingstechnieken in de organische chemie. Omdat extracties zo populair zijn en je deze nog veel zult tegenkomen in je Hbo-opleiding, nemen we er in dit hoofdstuk eens goed de tijd voor om in te gaan op de achterliggende theorie.

Het principe van L/L-extractie is gebaseerd op het gebruik van twee vloeistoffen (of oplossingen) waarvan de éne een apolaire fase (meestal een 'organische fase') is en de andere een polaire fase (meestal een 'waterige fase') is. Hierbij is het de bedoeling dat het gewenste product oplost in één van de lagen en de ongewenste producten oplossen in de andere laag.

Omdat de vloeistoffen onmengbaar zijn (apolair versus polaire vloeistoffen), vormen ze twee lagen. Ze kunnen worden gescheiden door de onderste laag te laten weglopen met behulp van een scheitrechter.

Het extractieproces bestaat uit het bijeenvoegen van twee vloeistoffen of oplossingen (de één organisch en de ander water) aan een scheitrechter. Vervolgens wordt er geschud en vindt er af en toe ontluchting plaats om eventueel ontstane overdruk te verminderen. Deze stappen worden getoond in de figuren 3.5, 3.6 en 3.7.



1 Het vullen van de scheitrechter

Voordat je een scheitrechter vult, controleer je eerst of de kraan zorgvuldig is bevestigd en dicht staat. Verder zet je een bekglas of erlenmeyer onder de kraan zodat je de vloeistof kunt opvangen mocht de kraan lekken. Let er verder op dat je een ijzeren ring gebruikt voor het bevestigen van de scheitrechter (figuur 3.5). Een klem is niet geschikt voor deze toepassing.

Figuur 3.5 Het vullen van een scheitrechter.

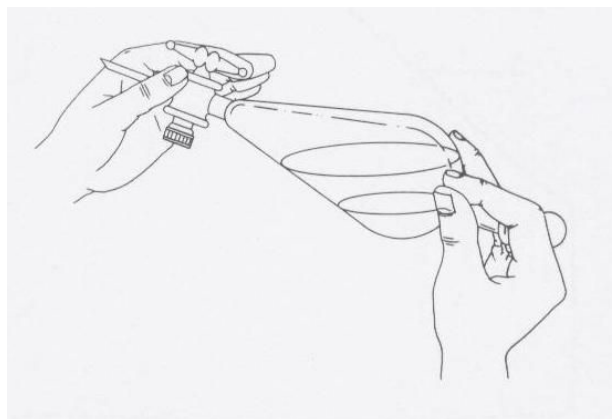
2 Het schudden en ontluichten van de trechter

Wanneer je gebruik maakt van oplosmiddelen met een laag kookpunt zoals ether (kookpunt = 35 °C) of dichloormethaan (kookpunt = 41 °C), bouwt er druk op in de gesloten scheitrechter omdat er wat vloeistof zal verdampen bij kamertemperatuur. Om een scheitrechter te ontluichten, moet je te werk gaan volgens figuur 3.6. Open de kraan vervolgens kort. Omdat je nog vaak een scheitrechter zult gaan schudden is het belangrijk dat je weet hoe je dit op de veiligste manier kunt doen.

Rechtshandige mensen houden de scheitrechter vast met de stop tussen de vingers van de rechterhand en de kraan tussen de vingers van de linkerhand.

Linkshandige mensen voeren dit juist andersom uit. Het op deze manier vast houden van een scheitrechter maakt het makkelijker om tussen het schudden door te ontluichten. Mocht de stop eruit worden geblazen door overdruk dan zul je deze kunnen tegenhouden voordat deze compleet eruit is en zul je niet je product verliezen. Denk eraan om vaak te ontluichten en *richt nooit het uiteinde van de scheitrechter op een in de buurt staande student of jezelf!*

Nadat je drie tot vijf keer hebt geschud en ontluicht, kun je de onderste laag verwijderen op de manier als geïllustreerd is in figuur 3.7.



Figuur 3.6 De juiste manier om een scheitrechter te schudden en te ontluichten.

3 *Het scheiden van de vloeistof-lagen*

Er zijn enkele punten waarop je moet letten gedurende een extractie.

Let altijd goed op welke laag de *organische laag* is en welke de *waterige laag*. De laag met de hoogste dichtheid zal natuurlijk altijd op de bodem zijn. Bijvoorbeeld: als je water gebruikt (dichtheid 1.00 g/ml) en ether (dichtheid 0.71 g/ml), dan zal de ether laag de bovenste laag zijn. Gebruik je water en chloroform (CHCl_3 , dichtheid = 1.49 g/ml) of dichloormethaan (ook wel methyleenchloride CH_2Cl_2 dichtheid 1.33 g/ml) dan zal water juist de bovenste laag zijn en de organische fase de onderste.

In het algemeen zullen gehalogeneerde koolwaterstoffen (CH_2Cl_2 ; CHCl_3 ; CCl_4 ; n-butyl-bromide) hogere dichtheden hebben en zullen zij de onderste laag zijn. Daarentegen zullen de niet gehalogeneerde organische stoffen (di-ethylether, hexaan, toluen) juist lagere dichtheden hebben dan water en juist de bovenste laag zijn.

Als je ooit twijfelt welke laag wat is, verwijder dan een druppel van de laag waar je over twijfelt. Voeg deze druppel toe aan een reageerbuisje dat ongeveer 1 ml water bevat. Als het oplost, dan was de laag de waterlaag. Lost het niet op dan was het de organische laag.

Let er verder altijd op dat je eerst de stop verwijderd voordat je een scheidrechter laat leeg lopen. Anders zal er zich een onderdruk ontwikkelen in de scheidrechter waardoor het uitvloeien van de vloeistof wordt bemoeilijkt.

4 *Alles bewaren tot je klaar bent!*

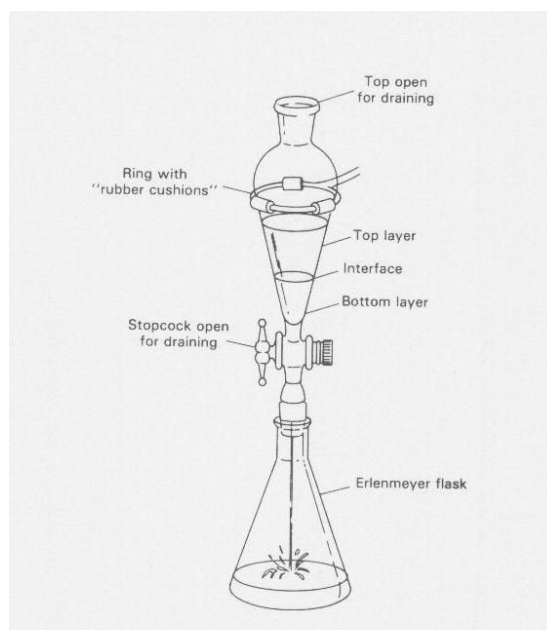
Een zeer belangrijke regel voor een beginnend organisch chemicus is: bewaar altijd de verwijderde lagen in een groot bekerglas totdat je het product in handen hebt.

Deze voorzorgsmaatregel wordt genomen omdat je altijd per ongeluk de verkeerde laag kunt bewaard hebben. Mocht dat zo zijn dan kun je het product altijd nog terugwinnen uit het bekerglas met "afval". Erg veel studenten hebben al hun product weggegooid door de afvoer terwijl ze de verkeerde laag bewaarden. En helaas ook ondanks dat ze altijd hiervoor gewaarschuwd worden! !

3.3.2 *Wat lost waarin op?*

We zullen nu eens kijken welk type oplosmiddelen bepaalde stoffen oplossen.

Om te beginnen gaan we eens na wat een stof oplosbaar maakt in het meest gebruikte oplosmiddel water. Watermoleculen zijn onderling sterk gebonden door de aanwezigheid van waterstofbruggen. Zodra er een andere stof in water oplost zal deze stof deze waterstofbruggen verstoren. Daarom zal een molecuul dat in water oplost relatief klein moeten zijn om een minimale verstoring van de waterstofbruggen te laten plaatsvinden.



*Figuur33.6
De juiste manier om een scheidrechter te schudden en te ontlichten.*

Een aardige vuistregel is dat een stof oplosbaar zal zijn in water indien deze stof niet meer dan 6 koolstofatomen heeft als het slechts één polaire functionele groep bevat. In de andere gevallen zal het molecuul ionische of enkele andere polaire functionele groepen moeten hebben. Dit om waterstofbruggen die verloren zijn gegaan tussen de watermoleculen zelf, op de één of andere manier te kunnen herstellen.

Benzoëzuur bijvoorbeeld is slecht oplosbaar in water omdat het zeven koolstofatomen heeft en slechts één polaire groep, terwijl natriumbenzoaat (gebruikt als conserveringsmiddel in dranken) zeer goed oplosbaar is in water omdat het ionisch is.



Een ander voorbeeld is glucose dat goed in water oplost terwijl 1-hexanol slecht oplosbaar is in water.



Glucose heeft 5 polaire -OH groepen met 6 koolstofatomen, terwijl 1-hexanol slechts één polaire groep heeft. Daarom zal glucose veel beter waterstofbruggen kunnen vormen met water.

Een derde voorbeeld is dat aniline (aminobenzeen; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$) een lage oplosbaarheid heeft in water, terwijl de geprotoneerde ionische vorm, het aniliniumion $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$, zeer goed oplosbaar is.

3.3.3 Zuur/base extracties

De sleutel tot het scheiden van organische verbindingen door middel van extractie bestaat uit het kiezen van de vorm van de stof waarmee je te maken wilt hebben.

Uit bovenstaande volgt bijvoorbeeld dat, door het verwijderen van een proton, benzoëzuur, welke goed oplosbaar is in ether, in de waterige fase kan worden 'getrokken'. Dit kan dan worden gedaan door te extraheren met een 5% waterige NaOH-oplossing. De base haalt het proton van het zuur af, waardoor het een RCOO^- ion wordt, wat goed oplosbaar is in water en slecht oplosbaar is in ether. Hierdoor blijft een organische fase achter die bestaat uit alle in de organische fase oplosbare stoffen die niet zuur zijn ofwel: neutrale of basische verbindingen.

Als we later het zuur uit de waterige fase willen drijven kunnen we dit doen door de waterige fase aan te zuren (voorzichtig: er zal warmte vrijkomen!). Dit zal leiden tot

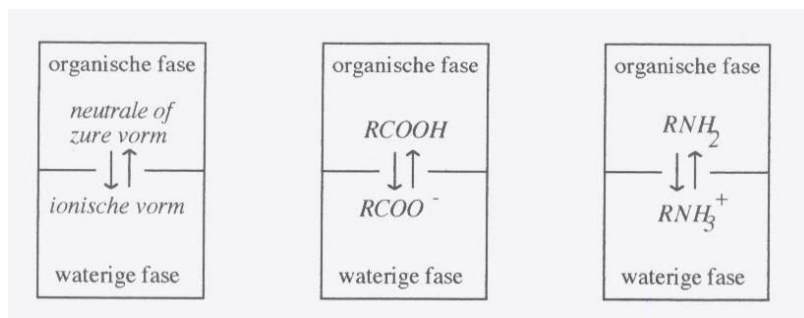
protonering van het benzoaation en leiden tot precipitatie van het benzoëzuur of het zal oplossen in de nieuwe organische fase indien deze is toegevoegd.

Aan de andere kant kunnen we op een soortgelijke manier een amine als aniline uit de organische fase (bijvoorbeeld ether) halen door deze te extraheren met een 5% HCl oplossing. Dit zuur protoneert de aniline waardoor het in water oplosbaar wordt. Om de aniline terug te kunnen winnen moet de dan afgescheiden waterlaag gewoon weer basisch worden gemaakt.

Deze eigenschappen leiden tot de volgende algemene regel:

Extraheer zuren (uit een organische fase) met een base
en extraheer basen (uit een organische fase) met een zuur

Dit principe kan worden geïllustreerd met de volgende diagrammen, welke laten zien welke vorm van een stof (de ionische vorm of de neutrale vorm) zal oplossen in een bepaalde fase (waterig of organisch).



Figuur 3.8 Voorbeelden van (organische laag) / (waterige laag) – evenwichten, die weergeven welke verbinding (ionisch of neutraal) in een bepaalde laag gaat zitten.

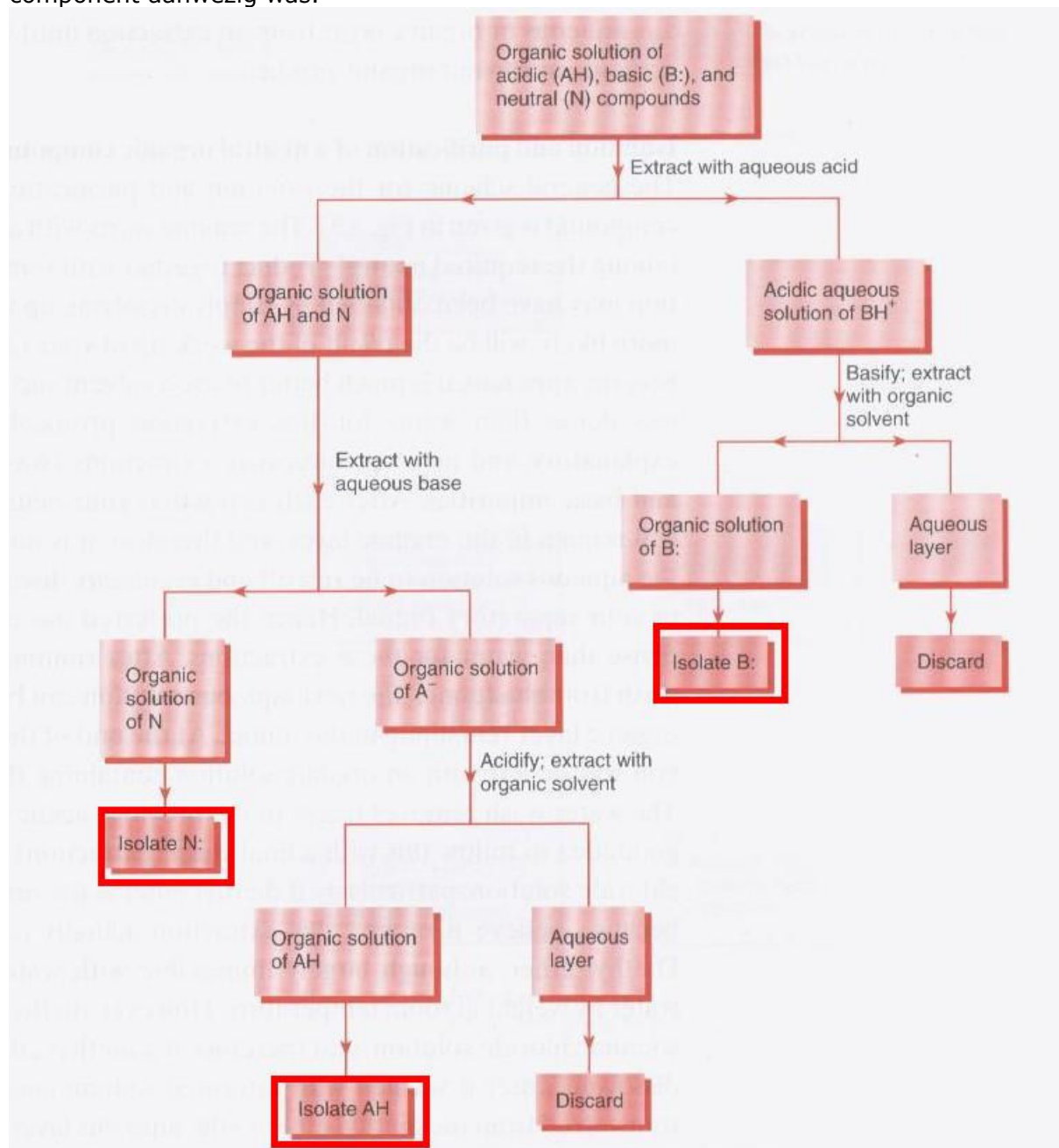
In dit voorbeeld is de organische fase steeds de bovenste laag wat het geval zal zijn voor bijvoorbeeld een ether/water systeem. Hetzelfde principe werkt natuurlijk ook als de organische fase de onderste laag is.

Scheiding van een mengsel dat zure, basische en neutrale componenten bevat

Het flowdiagram op de volgende pagina illustreert de scheiding van een mengsel dat zure, basische en neutrale componenten bevat. Om het mengsel te scheiden wordt begonnen met het op te lossen in ether. NB: In de organische chemie zijn de basische componenten die voorkomen meestal amines, de sterke zuren de carboxylzuren, de zwakke zuren de fenolzuren en voor de neutrale componenten komen een heleboel stoffen in aanmerking (zie figuur 3.9).

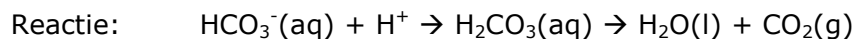
Om de basische stoffen eruit te krijgen wordt geëxtraheerd met 5% HCl oplossing. De basische component (een amine) zal worden geprotoneerd en vervolgens worden geëxtraheerd naar de waterige fase, terwijl zure en neutrale componenten in de organische fase zullen blijven. De lagen worden gescheiden en de waterige laag wordt voorzichtig (reactie!) basisch gemaakt met 6 M NaOH oplossing. Dit zal het amine doen precipiteren (als het een vaste stof is) of het zal een eigen laag vormen (als het een vloeistof is). Als het op dit moment makkelijk is om de lagen te scheiden, wordt dit gedaan.

Als dat niet het geval is, omdat er bijvoorbeeld een troebele oplossing overblijft, wordt een nieuwe hoeveelheid ether toegevoegd, en wordt de ether laag die de amine bevat, afgescheiden, gewassen met een waterige verzadigde NaCl-oplossing en gedroogd over watervrije Na_2SO_4 gefilterd en afgedampt. Wat uiteindelijk de amine oplevert. Als er na deze procedure geen product wordt verkregen, betekent dit dat er geen basische component aanwezig was.



Figuur 3.9 Opsplitsen van een mengsel van zure(AH), basische (B:) en neutrale componenten (N) door middel van extractie.

Vervolgens kunnen we na gaan of er een zure component in het mengsel aanwezig is. De oorspronkelijke etherlaag, welke nog steeds zure en neutrale componenten kan bevatten, wordt geëxtraheerd met 5% waterige NaHCO_3 . Deze zwakke base zal sterke zuren (zoals carboxylzuren) doen opsplitsen, echter de zwakkere zuren zullen door deze zwakke base niet worden opgesplitst. De waterige laag zal dus alleen sterke zuren bevatten. Deze laag kan worden afgescheiden en worden aangezuurd met geconcentreerd zoutzuur. Hierdoor zullen grote hoeveelheden CO_2 -gas ontwijken:



Hierdoor zal het sterke zuur uit de zure oplossing worden gedreven. Het kan op soortgelijke manieren worden verkregen als hierboven beschreven is voor de amines. Filtratie, scheiden van lagen, of extractie met een nieuwe portie ether.

Als er geen product is verkregen, betekent dit dat er geen sterke zuren (carboxylzuren) aanwezig waren in het mengsel.

Om zwakke zuren (bijvoorbeeld fenolen) te extraheren uit het mengsel, is een zwakke base als NaHCO_3 onvoldoende. Hiervoor is een sterkere base nodig, bijvoorbeeld een 5% waterige NaOH -oplossing. Dit is dus de volgende stap. Het extraheren van de ether laag met 5% waterige NaOH -oplossing leidt tot het opsplitsen van zwakke zuren. Door de afgescheiden waterige laag aan te zuren kan de zwak zure component worden verkregen.

Alles wat nu nog aanwezig is in de oorspronkelijke etherlaag, na extracties met HCl , NaHCO_3 , of NaOH , moet neutraal zijn. Was de etherlaag met een verzadigde NaCl -oplossing om het meeste water uit de ether laag te verwijderen en droog het met Na_2SO_4 om de laatste sporen water te verwijderen. Decanteer of filter de ether oplossing om het droogmiddel te verwijderen en damp de ether af zodat uiteindelijk de neutrale component kan worden verkregen.

3.3.4 Enkele definities

Extraheren betekent het verwijderen van een gewenst product uit één van de fasen doordat het zich beter 'thuisvoelt' in een andere fase, door het te schudden met een geschikt oplosmiddel.

Met het *wassen* van een oplossing bedoelt men dat onzuiverheden uit een oplossing worden gehaald door het oplosmiddel te schudden met een ander oplosmiddel dat de onzuiverheden oplost, maar niet het gewenste product.

Met het *drogen* van een oplosmiddel bedoelt een organisch chemicus het verwijderen van water door het toevoegen van een droogmiddel zoals Na_2SO_4 , MgSO_4 of CaCl_2 (zie ook § 3.3.5). Drogen van een oplosmiddel *betekent niet* het verwijderen van oplosmiddel tenzij het om water gaat.

Afdampen is de term die wordt gebruikt voor het verwijderen van een oplosmiddel.

3.3.5 Enkele praktische tips

Emulsies

Stel je voor dat je een zeep oplossing moet extraheren met een organisch oplosmiddel. Een paar keer schudden met een organisch oplosmiddel en het gevolg zal zijn dat je een absoluut weerspannig stabiele emulsie zal hebben.

Een *emulsie* is een verdeling van kleine druppeltjes vloeistof in een andere vloeistof. Zeepachtige stoffen stabiliseren emulsies. Dus zodra je toevallig een zeepachtige stof aanwezig hebt in het materiaal dat je wilt extraheren, bestaat het gevaar van emulsie vorming. Zulke stoffen komen vaak voor in de natuur, dus je moet bijzonder goed oppassen voor emulsievorming wanneer je bezig bent met organische extracties van waterig plantaardig materiaal. Bijvoorbeeld bij cafeïne en thee extractie. Emulsies die eenmaal gevormd zijn kunnen vrij stabiel zijn. Melk bijvoorbeeld is een redelijk stabiele emulsie.

Voorkómen is het beste medicijn tegen emulsies. Dit betekent dat je de te extraheren vloeistof zeer voorzichtig moet schudden totdat je ziet dat de twee lagen gemakkelijk

zullen scheiden. Als een klein beetje emulsie is gevormd kan het simpelweg opbreken als je het *een tijdje laat staan*.

Ook helpt het vaak als je de waterige laag meer ionisch maakt, door bijvoorbeeld zouten op te lossen. Voeg bijvoorbeeld zoveel natriumchloride toe als kan oplossen en schudt het mengsel voorzichtig. Vacuüm filtratie wil ook wel eens helpen. Als de organische laag de onderste laag is kan filtratie door een met siliconen geïmpregneerd filtreerpapiertje een hulpmiddel zijn. Centrifugeren is een goede methode voor het opbreken van emulsies. Dit is gemakkelijk als je bezig bent op kleine schaal, maar vaak is er geen apparatuur beschikbaar voor het op grote schaal centrifugeren van organische vloeistoffen.

Drukopbouw

De warmte van je handen zorgt voor drukopbouw in een extractiemengsel als deze vluchtige componenten bevat als ether en dichloormethaan. De scheidrecter moet daarom tijdens het extraheren af en toe voorzichtig worden geopend om deze drukopbouw weg te halen.

Vorming van CO₂-gas

Calciumcarbonaat oplossingen worden vaak gebruikt om zuren te neutraliseren bij het uitvoeren van zuur/base extracties. Het resultaat van deze neutralisatie reactie is dat er koolstofdioxide wordt gevormd, welke schuimvorming en drukopbouw kan veroorzaken. Altijd wanneer je bicarbonaat gebruikt moet je dit zeer geleidelijk toevoegen, waarbij je ondertussen zorgt voor een goede menging en *het regelmatig ontluchten/openen* van de scheidrecter.

Als je *grote hoeveelheden zuur moet neutraliseren* met bicarbonaat moet je dit altijd uitvoeren *in een open bekersglas*.

Verwijdering van water

De organische componenten die worden gebruikt voor extractie lossen niet alleen de verbinding op die geëxtraheerd moet worden maar ook wat water. Verdampen van het oplosmiddel leidt dan tot het gewenste product, wat echter vervuild is met water.

Bij kamertemperatuur lost water circa 7.5 massa% van de ether op. Ether lost circa 1.5 massa% van het water op. Ether is echter vrijwel onoplosbaar in water dat verzadigd is met natriumchloride (36.7 g/100 ml). Als ether dat wat opgelost water bevat wordt geschud met een verzadigde oplossing van natriumchloride, dan zal er water overdracht plaatsvinden van de etherlaag naar de waterige laag. Dus, hoe raar het ook mag lijken, etherachtige substanties worden vaak gedroogd door ze te schudden met een verzadigde natriumchloride oplossing.

Oplossingen zoals dichloormethaan lossen lang niet zoveel water op en worden gedroogd met behulp van een *chemisch droogmiddel*. Er zijn veel chemische droogmiddelen beschikbaar voor dit doel en de keuze uit deze droogmiddelen zal afhangen van vier factoren:

1. De mogelijkheid van reactie met de stof die wordt geëxtraheerd.
2. De snelheid waarmee het droogmiddel water verwijderd uit het oplosmiddel.
3. De efficiëntie van het proces.
4. Het gemak van verwijdering van het droogmiddel.

Enkele goede maar speciale en *reactieve droogmiddelen* zijn natriumhydroxide, water vrije kaliumcarbonaat, natrium, CaH₂ (calciumhydride), lithium aluminiumhydride en fosforpentoxide.

Stoffen die *neutraal en niet reactief* zijn en vaak worden gebruikt als *droogmiddel* zijn: calciumsulfaat, magnesiumsulfaat, moleculaire zeven, calciumchloride en natriumsulfaat.

'Drierite', een speciale vorm van calciumsulfaat, is een snel en effectief droogmiddel. Het is echter moeilijk om na te gaan of wel genoeg droogmiddel is gebruikt.

Er bestaan ook Drierite droogmiddelen die zijn voorzien van de indicator kobaltchloride. Deze wordt namelijk rood (was blauw) wanneer het is verzadigd met water. Dit werkt goed als gassen worden gedroogd, maar kan weer niet worden gebruikt wanneer vloeibare extracties worden uitgevoerd omdat kobaltchloride oplost in veeloplosmiddelen.

Magnesiumsulfaat is ook een snel droogmiddel en redelijke effectief. Het is echter zo fijn verpoederd dat het altijd een nauwkeurige filtratie vereist ter verwijdering.

Moleculaire zeven zijn natrium alumino-silicaten (zeolieten) die goed gedefinieerde poriegroottes hebben. De "4a zeef" adsorbeert water bij vrijwel alle organische stoffen en is een snel en effectief droogmiddel. Maar, net als bij 'Drierite' is het moeilijk na te gaan of wel genoeg is gebruikt.

Moleculaire zeven in de vorm van kleine korreltjes worden vaak gebruikt om oplosmiddelen te drogen. Dit gebeurt dan door ze simpelweg toe te voegen aan het vat met oplosmiddel.

Calciumchloride is een snel en effectief droogmiddel. Het reageert echter met alcoholen, fenolen, amides, en carbonylgroep bevattende verbindingen.

Soms kan deze eigenschap juist worden gebruikt om niet alleen water te verwijderen uit een oplosmiddel maar juist ook een vervuilende alcohol.

Natriumsulfaat is het droogmiddel welke een erg hoge capaciteit heeft voor de opname van water. Het is echter een *langzaam droogmiddel en niet erg efficiënt* in het verwijderen van water. Het heeft echter *twee voordelen*: ten eerste is het korrelig. Hierdoor kan het oplosmiddel dat gedroogd is worden *gedecanteerd* (= worden afgegoten) van het droogmiddel of kan er een pasteurpipet worden gebruikt om het droogmiddel te verwijderen zonder dat filtratie hoeft te worden toegepast.

Het tweede voordeel is dat het de neiging heeft om op de bodem van de container samen te gaan klompen als een overschot aan water aanwezig is, en het vrijelijk door de oplossing beweegt als er genoeg is toegevoerd. Deze laatste eigenschap maakt het *makkelijk om na te gaan of er voldoende* hoeveelheid aan droogmiddel is toegevoegd. Het compleet drogen van een oplosmiddel kan vervolgens worden bereikt door 'Drierite' toe te voegen.

3.4 De verdelingscoëfficiënt K

De extractie van een stof zoals 1-butanol, die slecht oplosbaar is in water en goed oplosbaar is in ether, is een evenwichtsproces welke wordt bepaald door de oplosbaarheid van 1-butanol in beide oplosmiddelen. Het quotiënt van de oplosbaarheid staat bekend als de verdelingscoëfficiënt K (naar de extractievloeistof). Dit is een evenwichtsconstante met een zekere waarde voor een gegeven stof, oplosmiddelenpaar en temperatuur.

$$K = \frac{\text{concentratie van stof in extractievloeistof}}{\text{concentratie van stof in de andere vloeistof}} \quad (3.1)$$

Bij goede benadering blijkt te gelden dat de concentratie van de stof in elk oplosmiddel kan worden gecorreleerd aan de oplosbaarheid van de stof in de zuivere oplosmiddelen (een gegeven dat in veel oplosbaarheidstabellen van handboeken kan worden opgezocht).

$$K = \frac{\text{concentratie van C in ether}}{\text{concentratie van C in water}} = \frac{\text{oplosbaarheid van C in ether (g/100 ml)}}{\text{oplosbaarheid van C in water (g/100 ml)}} \quad (3.1)$$

Beschouw een stof A welke oplost in ether tot een hoeveelheid van 12 g/100 ml en oplost in water tot 6.0 g/100 ml water.

$$K = \frac{12 \text{ g/ 100 ml ether}}{6.0 \text{ g/ 100 ml water}} = 2 \text{ (naar de ether)}$$

Als dus een oplossing van 6.0 g van A in 100 ml water wordt geschud met 1ml ether dan geldt:

$$K = \frac{x \text{ gram van A / 100 ml ether}}{(6.0 - x) \text{ gram van A / 100 ml water}} = 2 \text{ (naar de ether)}$$

⇒ $x = 4.0$ g van A in de etherlaag en $6.0 - x = 2.0$ gram is achtergebleven in de waterlaag

Het is echter efficiënter om de 100 ml tweemaal te extraheren met 50 ml porties ether dan éénmaal met een 100 ml portie:

$$K = \frac{x \text{ gram van A/50 ml ether}}{(6.0 - x) \text{ gram van A / 100 ml water}} = 2 \text{ (naar de ether)}$$

⇒ $x = 3.0$ g van A in de etherlaag en $6.0 - x = 3.0$ gram is achtergebleven in de waterlaag

Indien deze 3.0 g/100 ml vervolgens nog een keer wordt geëxtraheerd met 50 ml ether, dan kan worden berekend dat 1.5 g in de etherlaag terecht komt en 1.5 g zal achterblijven in de waterlaag.

Dus twee extracties met 50 ml porties van ether leidt tot de extractie van $3.0 + 1.5 = 4.5$ g van A, terwijl één keer extraheren met 100 ml ether leidt tot 4.0 g stof A.

Drie extracties met 33.3 ml porties van ether zullen leiden tot een opbrengst van 4.7 g A (reken na). Het zal duidelijk zijn dat er een punt is waarbij de toename in de hoeveelheid A die geëxtraheerd wordt niet opweegt tegen de moeite van de vele extracties.

Er geldt altijd dat enkele kleine schaaextracties effectiever zijn dan 1 grote extractie (met hetzelfde totaalvolume als alle kleine extracties samen).

Extra informatie

Ingewikkeldere extractieberekeningen kunnen makkelijker worden uitgevoerd door gebruik te maken van de

volgende formules:

Ten eerste definiëren we de grootheid: de extractiefactor. Onder de extractiefactor (ε) van een component verstaat men het product van zijn verdelingscoëfficiënt en de faseverhoudingen. Voor een willekeurige component A geldt dus:

$$\varepsilon_A = K_{(\text{naar de extractiefase})} \cdot \frac{V_{\text{extractfase}}}{V_{\text{raffinaatfase}}} \quad (3.2)$$

Hierbij stelt $V_{\text{extractfase}}$ het volume voor van de vloeistof waarin het extract gaat zitten. $V_{\text{raffinaatfase}}$ stelt het volume voor van de vloeistof waaruit de te extraheren stof moet worden gehaald (deze vloeistof wordt ook wel aangeduid met raffinaatfase).

De extractiefactor (ε) geeft dus aan hoe de totaal aanwezige hoeveelheid massa van een component A zich per extractiestap verdeelt over de extractie en raffinaat. Er geldt dus ook:

$$\varepsilon_A = m_{A(\text{extractfase})} / m_{A(\text{raffinaatfase})} \quad (\text{per extractiestap}) \quad (3.3)$$

Wordt een extractie in meer trappen uitgevoerd dan geldt na N extractiestappen voor de fractie die niet geëxtraheerd is:

$$\frac{m_{A(\text{na N stappen nog in raffinaatfase})}}{m_{A(\text{in begin in raffinaat fase})}} = \frac{1}{(\varepsilon + 1)^N} \quad (3.4)$$

Wordt deze methode gebruikt voor het berekenen van de extractie van stof A met ether uit water voor de drie hiervoor beschreven gevallen, dan geldt er:

geval 1 $K = 2$ (naar de ether)
 $\varepsilon_A = 2 * (100/100) = 2$
 $N = 1 \Rightarrow$ met vergelijking (3.4):

$$\frac{m_{A(\text{na N stappen nog in raffinaatfase})}}{m_{A(\text{in begin in raffinaat fase})}} = \frac{1}{(\varepsilon + 1)^N} = 1 / (2+1)^1 = 1/3$$

En dat komt overeen met wat gevonden is op de vorige pagina, want als de massafractie 1/3 is en de beginhoeveelheid 6 g dan is er ($6 * 1/3 =$) 2 g achter gebleven in de raffinaat fase. En is de opbrengst = $(6-2)$ g = 4.0 gram.

Geval 2 $K = 2$ (naar de ether)
 $\varepsilon_A = 2 * (50/100) =$
 $N = 2 \Rightarrow$ met vergelijking (3.4):

$$\frac{m_{A(\text{na N stappen nog in raffinaatfase})}}{m_{A(\text{in begin in raffinaat fase})}} = \frac{1}{(\varepsilon + 1)^N} = 1 / (1+1)^2 = 1/4$$

En dat komt ook overeen met hetgeen gevonden is op de vorige pagina, want als de massafractie 1/4 is en de beginhoeveelheid 6 g dan is er ($6 * 1/4 =$) 1.5 g achter gebleven in de raffinaat fase. En is de opbrengst = $(6-1.5)$ g = 4.5 gram.

Geval 3 $K = 2$ (naar de ether)
 $\varepsilon_A = 2 \cdot (33.3/100) = 2/3$
 $N = 3 \Rightarrow$ met vergelijking (3.4):

$$\frac{m_{A(\text{na } N \text{ stappen nog in raffinaatfase})}}{m_{A(\text{begin in raffinaat fase})}} = \frac{1}{(\varepsilon + 1)^N} = 1 / (2/3 + 1)^3 = (3/4)^3 = 0.216$$

En dat komt overeen met hetgeen gevonden is op pagina 3.20, want als de massafractie 0.216 is en de beginhoeveelheid 6 g dan is er ($6 \cdot 0.216 =$) 1.3 g achter gebleven in de raffinaat fase. En is de opbrengst = $(6 - 1.3) \text{ g} = 4.7 \text{ gram}$.

3.5 Opgaven

Basisvragen, Zelf controle vragen

1. Bedenk zelf drie niet in de tekst genoemde voorbeelden van vast/vloeistof extracties.
2. Wat is het principe van een vast/vloeistof extractie?
3. Waarom wordt de stof bij voorkeur gemalen voordat deze in de huls van het Soxhlet apparaat wordt geplaatst?
4. Maak de vraag op pagina 3.4 die tussen de tekst staat.
5. Wat is het principe van een vloeistof/vloeistof extractie?
- 6
 - a. Wat geldt in het algemeen voor de dichtheid van de gehalogeneerde koolwaterstoffen ten opzichte van de dichtheid van water?
 - b. Wat geldt in het algemeen voor de dichtheid van niet gehalogeneerde organische stoffen ten opzichte van de dichtheid van water?
 - c. Voorspel op grond van de regels bij 7a en 7b wat de volgorde in dichtheid is tussen ether, dichloormethaan en water.
 - d. Zoek de dichtheid van water en de dichtheid van ether op. Klopt 7c?
 - e. Wat is bij een dergelijk systeem de bovenste laag?
 - f. Zoek de dichtheid van water en de dichtheid van dichloormethaan op. Klopt 7c? Wat is bij dit systeem de bovenste laag?
7.
 - i. Stel dat een organische laag een iets hogere dichtheid heeft dan water. Aan het water wordt veel zout toegevoegd. Vervolgens worden beide lagen gemengd in een scheitrechter. Wat is de bovenste laag?
 - ii. Waarom is het nodig de stof van een scheitrechter te halen wanneer je de onderste vloeistof laag wil scheiden van de bovenste laag?
 - iii. Gegeven is een mengsel van:
 - a) Een sterk zuur (ZH) en een zwakke base B. Geef aan hoe je het gaat scheiden. Geef voor elke stap aan wat in welke laag zit.
 - b) Een neutrale component (X) en een zwak zuur (HA). Geef aan hoe je het gaat scheiden. Geef voor elke stap aan wat in welke laag zit.
8. De verdelingscoëfficiënt van een stof A voor ether in water is 2 (naar de ether). In een scheitrechter wordt 100 ml water geschud met 200 ml ether.
 - a) Bereken de extractiefactor van stof A
 - b) Wat is de waarde van de extractiefactor indien 75 ml ether wordt geschud met 25 ml water?
7. De verbinding Y moet uit water worden verwijderd. Men extraheert daartoe 100 ml water, waarin zich 10 g Y bevindt met 100 ml ether, $K = 3$ (naar de ether).
 - a) Bereken hoeveel Y er achter blijft in de waterlaag.
Men kan de voeding ook viermaal met 25 ml ether extraheren.
 - b) Bereken hoeveel Y er nu achterblijft in de waterlaag. Tip: bereken eerst ε_Y voor dit geval en gebruik dan vergelijking 3.4.