

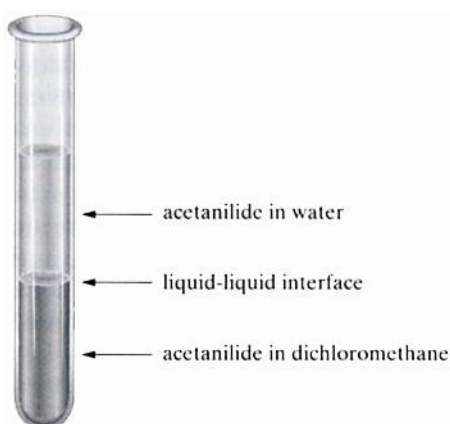
## Extracción líquido-líquido

Coeficiente de reparto. Extracción-Decantación. Secado de disoluciones y recuperación de producto. Fundamento teórico. Procedimiento experimental. Elección del disolvente. Extracción ácido-base. Lavado de disoluciones orgánicas.

### INTRODUCCION:

#### Extracción:

La extracción es la técnica más empleada para separar un producto de una mezcla de reacción o para aislarlo de sus fuentes naturales. Se puede definir como la separación de un componente de una mezcla por medio de un disolvente.



**Figura 1:** Distribution of a solute between two liquids

Es un procedimiento muy utilizado para separar compuestos disueltos o suspendidos en fases acuosas. El procedimiento consiste en agitar la fase acuosa con un disolvente orgánico inmiscible en agua y dejar separar ambas fases. Los solutos presentes se distribuyen entre la fase acuosa y la fase orgánica, de acuerdo con sus solubilidades relativas.

Ciertos compuestos, como el yodo, alcoholes, ésteres, etc., son parcialmente solubles en ambas fases, acuosa y orgánica, por lo que al agitar una solución acuosa con un disolvente orgánico en el que la sustancia es algo más soluble, el compuesto se disuelve **parcialmente** en cada disolvente. Se necesitarán, pues, varias extracciones para realizar una separación eficaz.

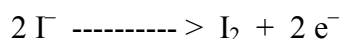
#### Decantación:

Si se mezclan sustancias no miscibles, como un sólido con un líquido que no le ataque, o un líquido con otro inmiscible, dejadas en reposo, se depositan separándose en fases según su densidad. Tal es el caso al mezclar agua y arena o agua y aceite. Aunque se agiten bien, pasado cierto tiempo aparecen las diferentes fases, sólida y líquida en el primer caso y dos líquidos en el segundo. La fase más densa queda siempre en la parte inferior. La operación que tiene por objeto la separación de sustancias no miscibles, por densidad, se llama “*decantación*”.

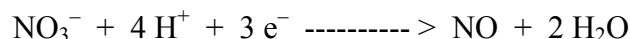
**MODO DE OPERAR:**

El Alumno llevará a cabo la reacción de un yoduro alcalino (KI) frente a un oxidante (HNO<sub>3</sub> concentrado, 60 %) a fin de generar yodo por oxidación del yoduro.

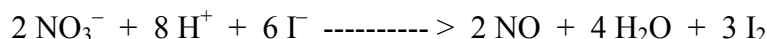
El yoduro se oxida hasta yodo:



al tiempo que el nitrato se reduce hasta NO:



Con lo que la reacción iónica total quedaría:



La reacción molecular sería (Estequiometría 8:6):



si bien es de destacar que el NO incoloro, en contacto con el aire se oxida hasta NO<sub>2</sub>, dando lugar a los típicos vapores pardo rojizos de NO<sub>2</sub> (vitrina de gases).

Previamente a la sesión en el laboratorio, el Alumno debe realizar los cálculos necesarios para determinar la cantidad de ácido nítrico requerida para la total oxidación del yoduro partiendo de una cantidad de 1 gramo de KI, considerando que se trata de una disolución concentrada del 60 %.

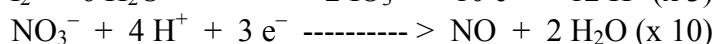
\* **Un primer grupo de Alumnos** utilizarán la cantidad estequiométrica calculada (100 %), con lo que la oxidación del yoduro a yodo es completa, obteniendo únicamente yodo (nada de yoduro).



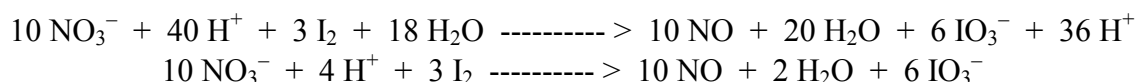
\* **Un segundo grupo de Alumnos** utilizarán la mitad de la cantidad estequiométrica calculada (50 %), con lo que la oxidación del yoduro a yodo es sólo parcial, obteniendo una mezcla yodo y yoduro (oxidan el 50 % hasta yodo, quedando el otro 50 % como yoduro).



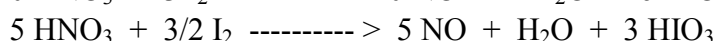
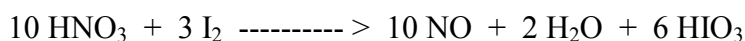
\* **Un tercer grupo de Alumnos** utilizarán el doble de la cantidad estequiométrica calculada (200 %), con lo que el 50 % del yodo formado se seguirá oxidando hasta yodato IO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ver estequiometría) y sólo el 50 % permanecerá como yodo.



Con lo que la reacción iónica total quedaría:



La reacción molecular sería (Estequiometría 8:2, 4:1):



si bien es de destacar que el NO incoloro, en contacto con el aire se oxida hasta NO<sub>2</sub>, dando lugar a los típicos vapores pardo rojizos de NO<sub>2</sub> (vitrina de gases).

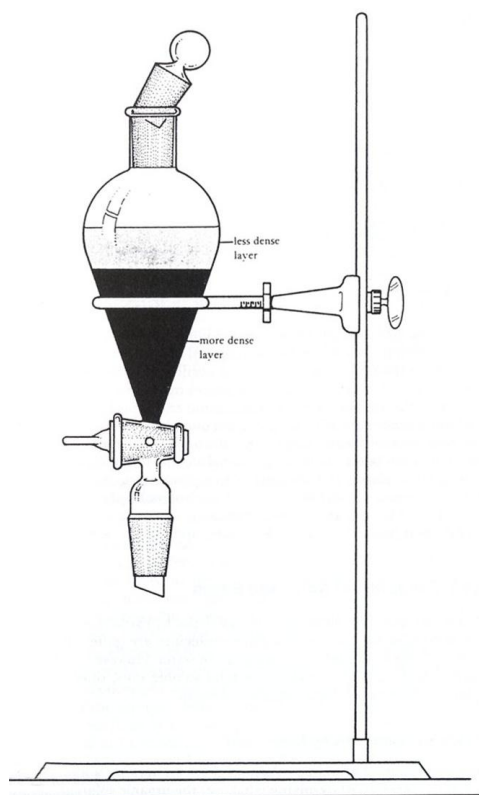


Figura 2: Extraction using a separatory funnel.

Sobre la mezcla así obtenida ( $I_2$ ,  $I_2 + I^-$ ,  $I_2 + IO_3^-$  según el caso) se realiza la Extracción-Decantación líquido-líquido del sistema yodo/yoduro, utilizando como disolvente el tradicional  $CH_2Cl_2$  o bien tolueno.

Como norma práctica resulta más rentable realizar tres extracciones con un tercio del disolvente a emplear que sólo una con la totalidad del mismo.

En el embudo de decantación se coloca la solución a extraer y se le añade un tercio del disolvente de extracción. Al ser inmiscibles aparecerán dos capas separadas por una interfase.

Se agita bien, cerrando convenientemente con el tapón. Se lo sujeta con una mano, agitando con fuerza e invirtiendo el embudo. Con la otra mano se sujeta la llave, que se abrirá de vez en cuando para favorecer la expulsión de gases.

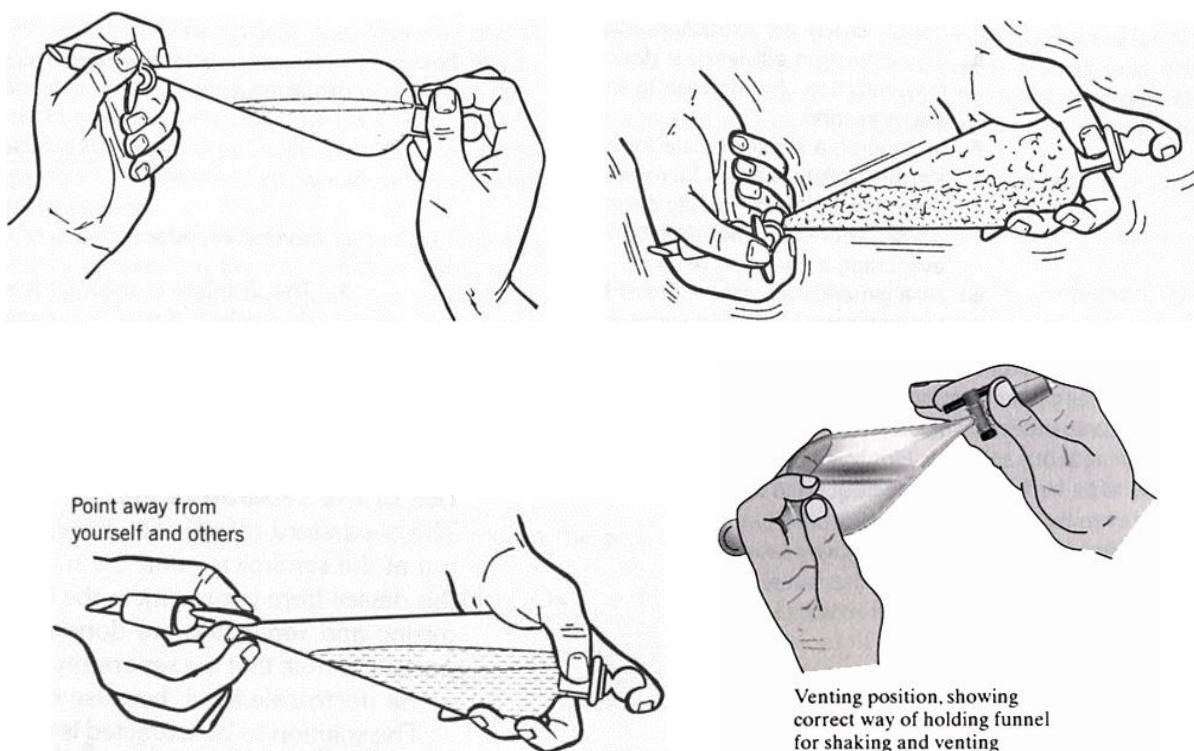
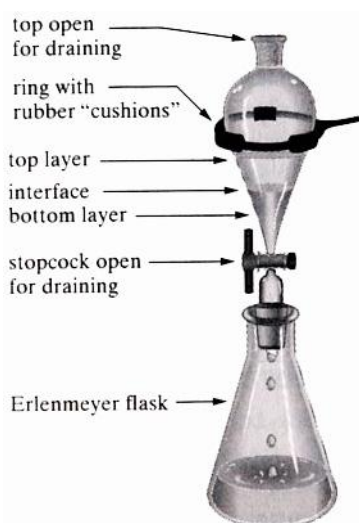


Figura 3: Cerrado, agitación y purga de gases



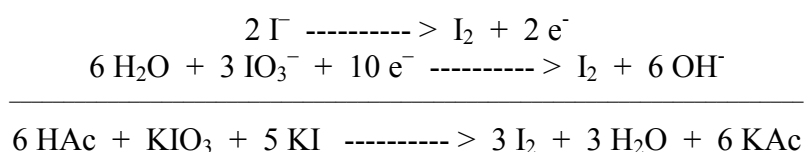
**Figura 4:** Draining lower layer

Tras repetidas agitaciones se coloca el embudo sobre el aro en su posición normal y se deja que se separen las capas. Para separar las capas se quita el tapón y al abrir la llave, fluirá la capa más densa, cerrándose al llegar a la interfase.

De la misma manera se recoge separadamente la capa menos densa.

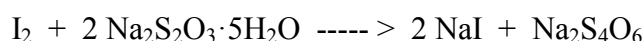
La sustancia a extraer es yodo en solución acuosa y el disolvente orgánico, diclorometano o tolueno. Se harán tres extracciones y se recoge la fase orgánica (de color púrpura) en un erlenmeyer.

- \* Para aquellos Alumnos del primer grupo, que únicamente tienen yodo, la fase acuosa les quedará incolora, libre de compuestos derivados de yodo. La adición de un poco de yoduro y unas gotas de acético concentrado no produce ningún cambio en el aspecto de la disolución (comparar con el grupo tercero).
- \* Para aquellos Alumnos del segundo grupo, que tienen mezcla de yodo y yoduro, la fase acuosa les quedará fuertemente coloreada por la formación del sistema yodo en yoduro, soluble en medio acuoso. En la fase orgánica se ha extraído únicamente una pequeña parte del yodo formado, en tanto que la mayor parte permanece en medio acuoso formando el  $KI_3$  ( $KI + I_2$ ) forma habitualmente utilizada en los laboratorios para obtener “*disoluciones acuosas de yodo*”, por formación del complejo soluble en equilibrio con las formas yodo y yoduro.
- \* Para aquellos Alumnos del tercer grupo, que tienen mezcla de yodo y yodato, la fase acuosa les quedará incolora. El yodo formado ha sido extraído en la fase orgánica, pero una parte importante del yoduro inicial permanece en medio acuoso en forma de yodato ( $IO_3^-$ ). Esto puede ser fácilmente puesto de manifiesto añadiendo un poco de yoduro y unas gotas de acético concentrado, con lo que el sistema yoduro + yodato ( $I^- + IO_3^-$ ) comproporciona para generar el yodo:



Independientemente del grupo en que se encuadre cada Alumno, todos ellos deben recuperar el disolvente orgánico destruyendo el  $I_2$  de las fases orgánicas con disolución acuosa de tiosulfato dado que el yoduro formado se disolverá selectivamente en la fase acuosa.

Para ello se disuelve en agua el tiosulfato y se opera de modo similar a la extracción (agitación, purga, decantación), con la diferencia de que en esta ocasión ambas fases, acuosa y orgánica, serán incoloras, y ambas sales iónicas permanecerán selectivamente en la fase acuosa.



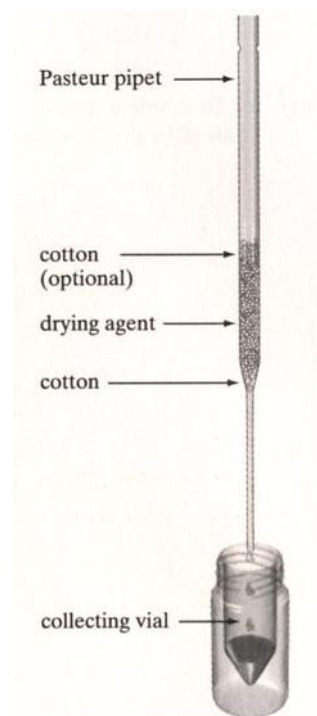


Figura 5: A drying column

El disolvente orgánico recuperado puede ser recogido tal cual para su posterior purificación, o bien puede ser sometido a un proceso de secado utilizando  $\text{MgSO}_4$  para que los Alumnos vayan adquiriendo el hábito de secar disolventes y sean conscientes de que disolventes “*inmiscibles*” con el agua retienen siempre algo de agua disuelta.

En tal caso, se tratará el extracto orgánico incoloro (***purificado pero húmedo***) con  $\text{MgSO}_4$ , se agita durante unos minutos y se filtra para eliminar el agente secante. El disolvente así purificado (***ahora ya seco y libre de humedad***), es depositado en el recipiente de “*disolvente recuperado*” preparado a los efectos. Puede utilizarse carbonato sódico anhidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) como alternativa al sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ).

Una alternativa interesante para el proceso de secado consiste en hacer pasar el disolvente húmedo a través de una pequeña columna de agente desecante, con lo que el disolvente obtenido a la salida de la columna está ya totalmente seco. Esta alternativa resulta particularmente útil cuando las cantidades de disolvente son pequeñas y se opera a microescala (Figura 5).

Properties of commonly used drying agents

Drying agent	Speed	Capacity	Intensity	Comments
magnesium sulfate	fast	medium	medium	good general drying agent, suitable for nearly all organic liquids
calcium sulfate (Drierite)	very fast	low	high	fast and efficient, but low capacity; may contain a blue indicator that turns pink when hydrated
sodium sulfate	slow	high	low	good for predrying; loses water above $32.4^\circ\text{C}$
calcium chloride	slow to fast	low to medium	medium	removes traces of water quickly, larger amounts slowly; reacts with many organic compounds
silica gel	medium	medium	high	good general drying agent, more expensive than most
potassium carbonate	fast	low	medium	cannot be used to dry acidic compounds
potassium hydroxide	fast	very high	high	used to dry amines, reacts with many other compounds; caustic

### **MATERIAL Y PRODUCTOS:**

Soporte con aro, embudo, erlenmeyer, embudo de decantación, pipeta Pasteur, espátula, varilla de vidrio y frasco lavador.

KI,  $\text{HNO}_3$  concentrado (60 %), diclorometano / tolueno,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .