

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Katedra obecné a anorganické chemie



LABORATORNÍ CVIČENÍ Z OBECNÉ CHEMIE

Doc. Ing. Karel Handlíř, CSc.

Ing. Petr Mošner, Dr.

Doc. Ing. Milan Nádvorník, CSc.

Doc. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Katedra obecné a anorganické chemie



LABORATORNÍ CVIČENÍ Z OBECNÉ CHEMIE

Doc. Ing. Karel Handlír, CSc.

Ing. Petr Mošner, Dr.

Doc. Ing. Milan Nádvořník, CSc.

Doc. Ing. Miroslav Viček, CSc.

1. Úvod

Tato skripta jsou určena posluchačům I. ročníku Fakulty chemicko-technologické pro základní a v jejich vysokoškolském studiu první laboratorní kurz. Hlavním cílem základních úloh je osvojení potřebné laboratorní techniky a ověření některých obecných chemických zákonitostí, se kterými se studenti teoreticky seznámili v přednáškách předmětu obecná chemie.

1.1. Chemická laboratoř

Chemická laboratoř je základním objektem, ve kterém provádíme nejrůznější chemické práce. Každá laboratoř je zařízena podle typu a zaměření práce, která je v ní prováděna. Podle typu práce jsou laboratoře např. školní, provozní, výzkumné ap., podle zaměření analytické, spektrální, preparační ap. Každá laboratoř by měla být dobře osvětlená, suchá a dobře větratelná místnost, opatřená pracovními stoly. Povrch pracovních stolů bývá podle účelu obložen keramickými obkládačkami, umělou hmotou, či jinak chráněn. Pod pracovní deskou bývají obvykle prostory na uložení pracovních pomůcek, nádobí a nářadí. Obvyklým vybavením pracovního stolu je vývod vody, plynu a tlakového vzduchu. Na pracovním stole bývají instalovány zásuvky s elektrickým napětím 220 V a 380 V.

Nezbytným vybavením chemické laboratoře, kde se provádějí preparace, je digestoř. Je to prosklená dřevěná nebo kovová skříň postavená u stěny laboratoře s přední částí vysouvatelem nahoru. Zadní část pracovní plocha je vykachličkovaná. V digestoři jsou vývody vodovodního a plynového potrubí a výlevky. Co je podstatné, v zadní stěně ve spodní a horní části jsou otvory - odtahy, připojené k ventilátorům, odvádějícím vzduch se škodlivými výparů ven z budovy.

V digestoři pracujeme s jedovatými, páchnoucími a leptavými těkavými látkami a také tehdy, odpařujeme-li roztoky obsahující kyseliny nebo amoniak.

Podél stěn laboratoře bývají pevné konzoly, na nichž jsou postaveny váhy a další společná zařízení - písty, sušárny, police s chemikáliemi ap.

V laboratořích jsou nádoby na odpadky. Do těchto nádob se neodhazují zbytky žiravin, samozápalných látek, ani sklo. Rozbité sklo se shromažďuje v nádobě k tomu zvlášť určené.

Důležitou součástí každé chemické laboratoře jsou protipožární pomůcky, především hasicí přístroje, bedny s pískem, sprchy apod.

1.1.1. Voda

Voda je v laboratorním stole či digestoři vyvedena do kohoutků, umístěných nad otvory odpadů nebo nad výlevkami. Kohouty mají zelený nátěr a jsou opatřeny šroubením, k němuž lze převlečnou maticí připojit trubičku, na kterou se pak může nasadit gumová hadice. Otevřený vodovodní kohout se nesmí nechat bez dozoru. Utržená nebo uvolněná hadice dokáže způsobit v krátké době zátopu v laboratoři.

Odpadní otvory v digestořích i na pracovních stolech jsou zpravidla úzké. Neodkládáme proto na ně zkusavky, trubičky, kádinky a chráníme je před ucpaním. Výlevky po stranách stolů jsou kameninové a jsou spojeny s odpadním potrubím přes sifonový uzávěr, aby do laboratoře neunikaly plyny z odpadního potrubí. Do výlevky se nesmí odhazovat pevné odpadky jakéhokoli druhu. Její ucpaní např. zbytky filtračního papíru, zátkami, zápalkami ap. je pak nutno řešit vyříznutím ucpané části. Zásadně nevytváříme do odpadu hořlaviny nemísitelné s vodou. Zůstávají ve výlevce a jejich výpary mohou se vzduchem vytvořit výbušnou směs, jejíž vznícení bývá příčinou vážných nehod v laboratoři.

1.1.2. Plyn

Plynové kohouty a plynové potrubí jsou označeny žlutým nátěrem. V laboratoři je rozveden zemní plyn. Plynové kohouty musí být těsné a přitom snadno otočné. Otvírají se otočením ve směru hodinových ručiček o 90°, opačným pohybem se zavírají. Je výhodné, jsou-li uzávěry vpředu pod hranou pracovní plochy (především v digestořích). Při práci se složitější aparaturou nebo v případě požáru se takto umístěnými uzávěry snáze manipuluje, než když je třeba sahat k uzávěru kohoutu přes stůl.

Plyn se nesmí nechat hořet bez dozoru. Poklesne-li tlak plynu, nebo při přechodném zaškrcení hadice může plamen vskočit dovnitř hořáku. Ten se časem rozžhaví tak, že přírodní gumová hadice se může vznítit a způsobit požár. Plynové hořáky se zapalují zápalkou či zapalovačem, nikoliv zapáleným kouskem papíru.

1.1.3. Elektřina

Do laboratorních stolů je rozvedeno napětí 220 V a 380 V pro napájení např. olejových vývěv. S elektrickými přístroji je nutno pracovat opatrně. Železné zařízení laboratoře (stojany, mříže) není zpravidla dobře uzemněno a při porušení izolace může mít úraz elektrickým proudem ty nejtěžší důsledky.

1.1.4. Tlakový vzduch

V laboratoři je proveden rozvod tlakového vzduchu do pracovních stolů. Kohouty tlakového vzduchu jsou tvarově stejně jako kohouty plynové, mají však modrý nátěr. Přívody tlakového vzduchu je třeba otvírat velmi opatrně, jinak může přetlak vzduchu odtrhnout nebo roztrhnout připojenou hadici.

1.2. Laboratorní potřeby a pomůcky

Tímto názvem označujeme všechny předměty, jichž používáme jako pomůcek pro práci v laboratoři. Je to především

- chemické nádobí ze skla, porcelánu, křemene
- pomůcky kovové (železo, mosaz, nikl...)
- nádobí a materiál z plastů a pryže
- pomocný konstrukční materiál pro sestavení aparatur jako stojany, svorky, držáky ap.

Výběr těchto pomůcek je dán jednak druhem práce, kterou provádíme, jednak množstvím použitých látek. Podle množství látek které používáme, se rozlišují zhruba tři základní laboratorní techniky:

- 1) Makrotechnika - pracuje s látkami v množstvích nad 1 g a objemy roztoků nad 10 ml
- 2) Semimikrotechnika - pracuje s množstvím v desetínách g a objemy do 10 ml
- 3) Mikrotechnika - pracuje s množstvím pod 0,1 g a objemy do 1 ml.

V základním kurzu se bude pracovat metodami makrotechniky, která je pro začátek nejsnadnější a potřebná zařízení nejdostupnější.

1.2.1. Pomůcky ze skla

Pro svou vysokou odolnost vůči většině chemických látek a výborné optické vlastnosti je sklo nejpoužívanějším materiálem v chemické laboratoři. Jedinou závažnější nevýhodou je jeho křehkost při mechanickém namáhání a v některých případech malá odolnost vůči prudkým změnám teploty (s výjimkou křemene). Blíže o fyzikálně-chemických vlastnostech skla viz kapitola 3. (Práce se sklem).

Jako v jiných oborech, uplatnila se i u chemického skla normalizace. Byla přijata a průmyslově se používá určitá soustava velikostí a tvarových poměrů. Jednoduché a přitom těsné spojování skleněných dílů bylo vyřešeno pomocí standardních spojů, tzv. normalizovaných zábrusů. Nejběžnější jsou typy NZ14 a NZ29, kde číslice udávají průměr širší části zábrusu v mm. Délka zábrusu činí 23 resp. 32 mm a kuželovitost je 1:10.

V současnosti nejpoužívanější chemické sklo je zn. "Simax", borosilikátové sklo s poměrně vysokou chemickou odolností a relativně malou tepelnou roztažností.

Nejdůležitější druhy chemického nádobí:

- 1) *Kádinky* - slouží jako reakční nádoby, k přípravě, zahřívání či chlazení roztoků apod. Dělí se na vysoké a nízké.
Normalizovaná řada objemů: 25 - 50 - 100 - 150 - 250 - 400 - 600 - 800 ml - 1 - 1,5 - 2 - 3 - 5 - 10 l.
V poslední době se začíná rozšiřovat používání kádinek mimo kónického tvaru, se kterými se lépe pracuje, nedají se však zasouvat do sebe a zabírají více místa.
- 2) *Baňky* - se vyrábějí v různých tvarech podle použití v objemech od 10 ml do 5 l,
 - a) kulaté (vhodné pro práci za sníženého tlaku),
 - b) kuželové (Erlenmayerovy),
 - c) odsávací (kuželovité silnostěnné s bočním vývodem)
 - d) speciální (srdcovité, slzovité, s více vývody), obvykle zábrusové
- 3) *Nálevky*, tj. kuželovité nádoby s vývodem ve spodní části. Podle velikosti spodní části je můžeme rozdělit na nálevky (úzké hrdlo) a násypky (široké hrdlo). Nálevky se vyrábějí v řadě variant:
 - a) nálevky filtrační
 - b) nálevky dělicí nebo též kapací, které jsou ve spodní části opatřeny kohoutem a v horní části uzavíratelné. Jejich základní použití vyplývá z názvu.
- 4) *Zkumavky* - válcovité nádoby se zakulaceným dnem, obvyklý průměr kolem 15 mm a délka 160 mm. Pro různá použití mohou být zkumavky kónické, s bočním vývodem, zábrusové apod.
- 5) *Misky* - nádobí vhodné k sušení látek, krystalizacím a odpařování roztoků
 - a) ploché Petriho misky s okraji o výšce cca 1 cm
 - b) krystalizační - misky s vyššími okraji o průměru 4-30 cm
 - c) hodinová skla - mimo vyduté misky především k sušení a navažování látek a ke krytí kádinek
- 6) *Odměrné nádobí* určené k odměřování přesných objemů
 - válce různých velikostí od 10 ml - 2 l
 - pipety dělené i nedělené
 - odměrné baňky (10 ml - 2 l)
 - byrety (přesně dělené trubice opatřené výpustným kohoutem - o tomto nádobí viz. též kapitola 4. (Vážení a měření objemů, příprava roztoků).
- 7) *Chladiče* - slouží ke kondenzaci par, dělíme je podle účelu na sestupné a zpětné. Nejběžnější typy - přímý Liebigův, kuličkový Allihnův, spirálový Dimrothův, prstový.

- 8) *Exsikátory* - nádoby určené k sušení příp. přechovávání preparátů za sníženého tlaku (viz kapitola 6. Sušení tuhých látek).
- 9) *Promývačky* - zábrusové válcové nádoby sloužící k promývání a sušení plynů.
- 10) *Zásobní lahve* na přechovávání chemikálií
- úzkohrdlé - na kapaliny
 - širokohrdlé (prachovnice) na tuhé látky
 - malé tenkostěnné nádoby opatřené zábrusem se nazývají váženky.
- 11) *Teploměry* (plášťové, tyčinkové, zábrusové ...) s náplní rtuťovou (pro teploty do 360°C) resp. lihovou (pro teploty pod -30°C).

1.2.2. Pomůcky z porcelánu

Porcelán se vyznačuje vyšší chemickou a mechanickou odolností než sklo (bod měknutí kolem 1400°C). Porcelánové nádobí se vyrábí buď polévané (kelímky, misky) nebo nepolévané (trubice). Z běžnějšího nádobí uvedme

- kelímky určené k žihání a tavení
- odpařovací misky s kulatým dnem (nevhodné pro přímý ohřev plamenem), třecí misky s tloučkem pro rozměňování látek
- filtrační Büchnerovy nálevky.

1.2.3. Pomůcky z kovů

Proti sklu a porcelánu mají kovové materiály velkou mechanickou pevnost, dobře vedou teplo a lépe se opracovávají. Nejdůležitější pomůcky z kovů:

- 1) Kelímky a misky železné či niklové pro alkalická tavení (pro speciální užití také platinové, tantalové, molybdenové ap.)
- 2) kještě a pinzety
- 3) špachtle (kopistí) a lžičky
- 4) tlačky šroubové nebo pérové
- 5) kahany (viz kapitola 2. Zahřívání)

1.2.4. Pomůcky z plastů

Začínají se v posledních letech stále častěji používat, dokonce vytlačují materiály klasické. Vedle starších materiálů jako je pryž používaná na hadice a zátky a plexisklo používané na štíty a brýle, proniká stále více nových materiálů. Uvedme :

- polyethylen - stěčky, nálevky, lahve, misky, trubice
- polyvinylchlorid - hadice odolávající halogenům
- teflon s vynikající chemickou odolností - trubice, kádinky, jádra kohoutů
- polykarbonát - nádoby, kádinky, misky.

1.2.5. Pomocný konstrukční materiál

Bez těchto pomůcek se neobejdeme při stavbě i těch nejjednodušších aparatur. Bývají obvykle železné (litinové), méně často mosazné nebo duralové. Jde především o

- stojany (litinová deska s ocelovou tyčí průměru 12 mm)
- křížové svorky sloužící k upevnění držáků a kruhů
- držáky (klemy) - malé, střední, velké (chladičové)
- kruhy různých průměrů
- trojnožky se sítkou pro zahřívání
- triangly pro uložení kelímků při žihání.

Tímto výčtem zdaleka nejsou uvedeny všechny předměty, se kterými se v různých laboratořích můžeme setkat. Uvedme ještě alespoň jeden - filtrační papír. Nejvhodnější je poměrně řídký nekližený papír dodávaný v arších. Jeho použití v laboratoři je velmi rozmanité, filtrace je pouze jedno z možných.

1.3. Chemikálie

Výchozí látky používané pro chemické reakce se mohou vyskytovat v různém skupenském stavu, tj. tuhé, kapalné a plynné. Jednou z podmínek reprodukovatelnosti pokusu či měření je to, že musí být prováděn s definovanými chemickými látkami, majícími odpovídající čistotu a s ní spojené fyzikální konstanty jako bod tání, bod varu, hustotu, index lomu apod. U obchodních preparátů je jejich kvalita zaručena výrobcem a stupeň čistoty se vyznačuje na štítku. Obchodní preparáty mohou mít různý stupeň čistoty a podle ČSN 65 0102 se označují jako

- a) Technické chemikálie
 - 1) surový (sur., crudum),
 - 2) technický (techn.),

3) čistěný (čist., purum). Tyto chemikálie se pro laboratorní účely musí často přečišťovat, protože obsahují poměrně významné procento nečistot.

b) Čisté chemikálie

1) čistý (č., purissimum)

2) pro analýzu (p.a., pro analysi)

3) chemicky čistý (ch.č., puriss. spec.). Obsah příměsí u této skupiny látek je uveden v katalogu nebo je určen normou.

c) Speciální chemikálie - chemikálie pro speciální účely, což bývá obvykle uvedeno již v názvu, např. pro chromatografii, pro polovodiče, spektrálně čistý apod. Čistota těchto chemikálií je uváděna zvláštním atestem.

Pro chemickou práci volíme chemikálie vždy takové čistoty, která je nezbytně nutná, neboť cena chemikálií s čistotou značně roste.

Každá nádoba s chemikálií musí být opatřena štítkem s jasným označením obsahu a jeho množstvím, případně i dalšími údaji. V posledních letech uvádějí výrobci na štítku stále více údajů, týkajících se jednak obsahu (mol. hmotnost, hustota, bod varu, destilační rozmezí atd.), jednak vlastností obsahu z hlediska bezpečnosti, např. jed, hořlavina, korozivní látka, oxidační činidlo, žravina apod. Zvláště instruktivní je použití piktoqramů umístěných na štítku např. plameny-hořlavina, lebka - jed atd.

Mnohé chemické látky, když se dostanou do organismu, mohou vyvolat otravu. Podle vyhlášky č. 192 z r. 1988 Sb. jsou tyto látky, neboli jedy, děleny na zvláště nebezpečné jedy a na ostatní jedy. Mezi zvláště nebezpečné jedy řadíme takové biologicky aktivní látky, které již v minimálních, často miligramových dávkách vyvolají po vniknutí do organismu těžké patologické změny až smrt. Mezi takové látky řadíme např. kyanidy, pentaboran, pentakarbonyl železa, alkylosloučeniny rtuť, tetraethylolovo, fosfan, organofosfáty, kyanovodík aj. Do této skupiny zařazujeme i jedy, které mají vyšší smrtelnou dávku, ale nebezpečí průniku do organismu ve velkých dávkách je u nich v důsledku dalších okolností značné (např. metylalkohol).

Ostatní jedy mají smrtelnou dávku daleko větší než jedy zvláště nebezpečné, nelze je však podceňovat, protože bylo zjištěno, že v laboratorní a průmyslové praxi dochází k otravám daleko spíše touto skupinou látek, než jedy zvláště nebezpečnými. Z rozsáhlé skupiny ostatních jedů jmenujme: rozpustné sloučeniny barmaté, ethylenglykol, dusičnan stříbrný, dusitan, hydrazin, jodičnany, sloučeniny rtuť, síran měďnatý, thionylchlorid, oxid uhelnatý, sulfan ad.

1.4. Bezpečnost práce v chemické laboratoři

Pro bezpečnou práci v chemické laboratoři platí předpisy určující povinnosti organizace a pracovníků, správné pracovní postupy, požadavky na vybavení laboratoří apod. Mezi nejdůležitější patří normy ČSN 01 8003/1986 Zásady pro bezpečnou práci v chemických laboratořích, ČSN 65 0201/1982 Požární předpisy pro práci s hořlavými kapalinami Nařízení vlády č. 192/1988 o jedech a některých jiných látkách škodlivých zdraví.

Prvně jmenovaná norma určuje povinnost organizace prokazatelně seznámit pracovníky laboratoří se zásadami bezpečné práce v chemických laboratořích. Pro potřeby laboratorních cvičení uvádíme tento výtah z norem.

1.4.1. Práce v laboratoři

- 1) V laboratoři musí být udržována čistota a pořádek. Zařízení, přístroje a nářadí musí být udržovány v provozuschopném a bezpečném stavu. Únikové cesty a manipulační prostory v laboratořích musí být udržovány trvale volné.
- 2) Pracovníci musí být seznámeni se zacházením s hasícími přístroji a s pňvoláním protipožární pomoci.
- 3) V laboratořích je dovoleno provádět pouze práce pňkázané pňímými nadřizenými, nebo ty práce, ke kterým byl dán souhlas nadřizeným, nebo práce bezprostředně související s daným úkolem.
- 4) Laboratorní nádobí se nesmí používat k jídlu, pití a k pňechovávání potravin.
- 5) Vyžaduje-li to charakter práce, musí pracovníci pň práci používat pňdělené ochranné pomůcky.
- 6) Každý pracovník, který po skončení práce opouští laboratoř, se musí pňsvědčit, zda jsou zavřeny pňvody energií a vody.
- 7) Do odpadního potrubí je zakázáno vylévat rozpouštědla, jedy, látky výbušné, koncentrované silné kyseliny a louhy, a takové látky, které stykem s vodou, kyselinami nebo louhy uvolňují jedovaté nebo dráždivé plyny.
- 8) Kyseliny a louhy se smějí vylévat do odpadního potrubí v omezeném množství po patňčném zředění, nejméně však 1:30.
- 9) Rozpouštědla, pokud není vedoucím pracoviště určeno jinak, se slévají do označených nádob.
- 10) Skleněné střePy a jiné odpadky s ostrými hranami musí být odkládány do zvláštní odpadní nádoby.
- 11) Pro práci s vakuem nebo pňtlakem ve skleněné aparatuře se musí používat jen vhodné a nepoškozené

nádoby (baňky s kulatým dnem apod.). Aparatura musí být v digestoň nebo chráněna krytem. Výjimečně lze použít jen ochranný obličejový štít.

12) Pro práci s jedy a látkami škodlivými zdraví platí zvláštní předpisy. Především je třeba dbát, aby při práci nedocházelo ke styku chemikálie s pokožkou, sliznicí, dýchacími orgány a zažívacím ústrojím.

13) K nabírání tuhých chemikálií se používají lžice. Látky škodlivé zdraví a látky tekavé se pipetují pomocí vakua nebo bezpečnostními pipetami.

14) Manipulace s látkami dýmovými, dráždivými, zapáchajícími, dále s jedovatými plyny a parami, jakož i spalování a žhání látek, při nichž se uvolňují tyto typy zplodin, je dovoleno provádět jen v digestoň s dostatečným odtahem.

15) Při manipulacích s látkami v otevřených nádobách (zkumavky, baňky apod.) se musí udržovat ústí nádob odvrácené od sebe a jiných pracovníků.

16) Žiraviny, jejichž rozpouštěním nebo ředěním se uvolňuje teplo, se musí rozpouštět po částech a za stálého míchání a případně i chlazení.

17) Při nasazování skleněných trubic do gumových zátek nebo hadic je nutno chránit ruce rukavicemi nebo dostatečně silným textilním materiálem. Konce trubic nesmí mít ostré hrany.

18) Při rozliti většího množství hořlaviny je nutno okamžitě zhasnout všechny plynové spotřebiče a důkladně laboratoř vyvětrat. Jsou-li v laboratoři zapnuté elektrické spotřebiče, je nutno je vypnout spínačem umístěným mimo laboratoř.

19) Zapálené hořáky kahanů není dovoleno nechat hořet bez dozoru. Prošlehne-li plamen dovnitř hořáku nebo ulétne-li, je třeba okamžitě uzavřít přívod plynu a hořák seřdit. Přívodní pryžové hadice k hořákům musí být neporušené a musí být z jednoho kusu maximální délky 1,5 m.

20) Ocelové tlakové láhve s plyny je třeba chránit před nárazy. Ventily lahví musí být při přepravě dobře uzavřeny a chráněny kloboučkem. Tlakovou láhev přenáší minimálně dvě osoby.

21) Na pracovišti je nutno tlakovou láhev zajistit proti pádu třmenem, řetízkem nebo upnutím do pevného či pojízdného stojanu.

22) Chemikálie musí být ukládány v nádobách z vhodného materiálu, označených přesným názvem (chemická čistota, koncentrace apod.). Nádoby musí být uzavíratelné.

23) Látky, jejichž smícháváním může dojít k prudké reakci (např. kyseliny a hydroxidy, oxidovadla a hořlaviny), musí být uloženy odděleně.

24) Nádoby s agresivními látkami se nesmí ukládat výše než 165 cm nad podlahou místnosti.

25) Každá látka v laboratoři musí být označena.

Krátce je třeba se zmínit o práci žen v chemické laboratoři. Ženám jsou obecně zakázány práce pro ně fyzicky nepřiměřené a práce, které škodí jejich organismu. Jsou to zejména práce, při kterých je žena ohrožena onemocněními se specifickými trvalými následky, ohrožujícími její fertilitu.

V anorganických laboratořích přichází v úvahu:

1. Práce s jedy a látkami, které význačně snižují generační schopnosti. Jde zejména o práce s benzenem, rtuť, olovem, kyanovodíkem a kyanidy, chromem, CH_3Cl , CCl_4 , CO , asbestem.

(Výjimka je povolena pro práce s těmito látkami v malém, laboratorním měřítku)

2. Práce, při nichž jsou trvale vystaveny nadměrné fyzické námaze, jako např. ruční zvedání a přenášení břemen nad 15 kg (manipulaci s tlakovými lahvemi, s kanistry s destilovanou vodou apod.).

Zvláštní pozornost je třeba věnovat práci těhotných žen v laboratořích. Kromě již uvedených restrikcí je jim zakázána:

- a) práce s látkami poškozujícími vnitřní orgány, jako jsou játra a ledviny apod.,
- b) práce s látkami majícími narkotizační účinek,
- c) odmašťování pomocí organických rozpouštědel,
- d) veškeré práce se zvláště nebezpečnými jedy a látkami omamnými,
- e) práce s HF.

Dále je těhotným ženám zakázána práce spojená s nepříjemnou fyzickou námahou, např. zvedání břemen nad 10 kg, práce trvale prováděná ve stoje bez možnosti odpočinku vsedě apod. (Seznam zakázaných prací je mnohem širší a zahrnuje i práce, s nimiž žena v anorganické laboratoři nepřijde do styku, např. práce s ionizujícím zářením, práce s patogenními zárodky ap.).

Upozorňujeme, že podle laboratorního řádu platného pro laboratoře obecné a anorganické chemie jsou studentky povinny hlásit graviditu vedoucímu laboratoři a projednat s ním úpravu laboratorních cvičení.

1.4.2. Protipožární opatření

Práce s hořlavými látkami:

Podle své nebezpečnosti se hořlavé látky zařazují do čtyř tříd (skupin):

| Třída | Bod vzplanutí | Příklady |
|-------|---------------|--|
| I | Do 21°C | aceton, ethylalkohol, diethylether, benzin |
| II | 21° - 55°C | amylalkohol, nafta, ledová kys. octová |
| III | 55° - 100°C | ethynglykol, anilin |
| IV | 100° - 250°C | antracen |

Bodem vzplanutí se myslí nejnižší teplota kapaliny, kdy dojde k jejímu vzplanutí dotykem otevřeného plamene.

Při práci s hořlavými kapalinami je třeba zajistit řádné větrání a hlavně se vyvarovat styku par hořlavých kapalin s otevřeným ohněm (kahan), s rozžhavenými předměty (sušárna), ba i s elektrickou jiskrou (vypínače, komutátorové motory).

Nádoby na hořlavé kapaliny musí být vždy uzavřeny a nesmazatelně označeny. V rozbitných nádobách bez obalu lze skladovat nejvýše 5 l hořlaviny v jedné nádobě.

Hasicí přístroje:

Pro hašení většiny chemikálií je vhodný sněhový hasicí přístroj, kde hasivem je oxid uhličitý. Lze jím hasit i elektrické zařízení pod napětím. Při použití se otevře ventil a kapalný oxid uhličitý uniká do výstřikové trysky a proudnice, kde částečně tuhne a vytváří vločky. Hasicí účinek suspenze tuhého CO₂ v proudu plynu je dán jednak prudkým ochlazením hořícího předmětu, jednak zabráněním přístupu vzduchu. V laboratoři jsou k dispozici hasicí přístroje malé S1,5 a střední S6.

V případě vzniku požáru je povinností studentů ihned informovat vyučujícího a řídit se dále jeho pokyny.

1.4.3. Úrazy a nehody v laboratoři

Nejběžnější úrazy v laboratoři jsou pořežání, popálení a poleptání. V dalším textu se zmíníme o nejobvyklejších příčinách těchto úrazů, ostatní už je otázkou dodržování předpisů, základní opatření a jisté laboratorní praxe.

a) Pořežání

K pořežání obvykle dochází při nasazování trubičky do zátky nebo nasouvání příliš těsné hadice na trubičku. Alespoň částečně omezíme tento zdroj úrazů důsledným otavováním konců trubiček, zvolíme přiměřený průměr spojovaných dílů, vyvarujeme se použití hrubé síly, chráníme ruce rukavicí či utěrkou apod. Často dochází k pořežání při mytí poškozených skleněných nádob. Před umytím je třeba nádobí prohlédnout a poškozené kusy zlikvidovat. Také násilné vyrývání zbytků chemikálií skleněnou tyčinkou vede k úrazu. Nelze-li zbytky uvolnit laboratorní lžičkou, použijeme kovové kopísto.

b) Popálení

K popálení v laboratoři nedochází obvykle přímým stykem s plamenem, ale spíše uchopením horkého předmětu nechráněnou rukou. Je to především sklo po tepelném opracování, které zůstává ještě poměrně dlouho po vyjmutí z plamene horké. Dále to mohou být kelímky, misky, sítky, kruhy, ale také kahan delší dobu hořící s plamenem zaskočeným dovnitř misicí trubice.

Mnoho popálenin vzniklo také tak, že pracovník prohlížel obsah vroucí skleněné nádoby zespodu (např. při rozpouštění látek za tepla), mchal tyčinkou, prorazil dno a nalil si horký obsah do obličeje nebo "za límec". Zcela jistě dojde k popálení, zahříváme-li obsah zkumavky a ústí uzavřeme prstem. Proto tak nikdy nečiníme, ani hrdlo zahříváné nádoby nenecháme směřovat do obličeje nebo na spolupracovníka.

c) Poleptání

K poleptání dochází při vlastní práci již méně často. Častější je případ uchopení láhve či jiného předmětu potřísněného např. kyselinou nebo koncentrovaným roztokem louhu, ale též např. peroxidem vodíku. Dojde-li již k poleptání, např. nepozorným uchopením zvenku politého hrdla láhve s kyselinou (láhve s kyselinami nikdy nepřenášíme uchopením za hrdlo), snažíme se co nejdříve omezit styk žraviny s pokožkou intenzivním omytím, potom použijeme neutralizační roztok.

1.4.4. První pomoc při zranění

Každé zranění, úraz, nehodu, ba i nevolnost, i když na první pohled neohrožuje zdraví, je třeba ihned ohlásit vyučujícímu. Ten zařídí první pomoc a případně se postará o další lékařské ošetření a registraci poranění či úrazu (v případě vážnějšího úrazu, spojeného s pracovní neschopností, je o něm sepsán protokol). Uvádíme zde proto pouze nejjednodušší první pomoc, jejíž poskytnutí je neodkladné a nelze čekat na zásah vyučujícího nebo laborantky.

Při řezných ranách necháme zprvu téci krev, která vyplaví většinu nečistot. Ránu nevymýváme vodou. Cizí tělesa v ráně (střeptiny) může odstranit pouze lékař. Na ránu se přiloží sterilní obvaz, nikoli vata. Při tepenném krvácení nutno na ránu přiložit tlakový obvaz. Nestačí-li toto opatření, zaškrtneme přívod krve k místu poranění. Zajistíme co nejdříve kvalifikované lékařské ošetření.

Popáleniny prvního stupně (zanudnutí pokožky) a druhého stupně (puchýře) co nejrychleji ochladíme (vodou, ledem) a přikryjeme sterilním mulem. Při rozsáhlejších popáleninách je nutné lékařské ošetření.

Při poleptání postižené místo co nejrychleji omyjeme proudem vody. V omývání pokračujeme minimálně dalších 10-15 minut. Je zásadně chybné hledat neutralizační roztoky (2% roztok kyseliny borité nebo octové na alkálie, 2% roztok hydrogenuhličitanu sodného na kyseliny) a nechat žíravinu působit. Tyto roztoky lze použít až po velmi důkladném omytí postiženého místa vodou.

Zvláště nebezpečné je poleptání oka. Postižené oko otevřeme třeba i násilím a důkladně je vymýváme přiměřeným proudem vody. Neutralizační roztoky nepoužíváme. Po 10-15 minutách omývání přiložíme obvaz a vždy neprodleně vyhledáme lékařské ošetření.

Při nedbalé či nepozorné práci s pipetou může dojít k nasátí roztoku kyseliny, louhu či jiné látky až do úst (pipetování koncentrovaných roztoků kyselin, louhů, látek jedovatých atd. je zakázáno). Poleptanou ústní dutinu je třeba nejprve dokonale propláchnout vodou, pak použít neutralizační roztok. Je nezbytné vyhledat lékařské ošetření.

Při otravě plyny a parami postiženého okamžitě přeneseme na čerstvý vzduch a ve stabilizované poloze ho ponecháme až do příchodu lékaře. Dochází-li k poruchám dýchání, nutno zavést okamžitě dýchání umělé. V případě, kdy je převoz do nemocnice zřejmý a při jakýchkoliv otravách nutno okamžitě volat záchrannou službu (z vrátnice hlavní budovy, tel. 155).

1.5. Podmínky úspěšného absolvování laboratorních cvičení

Organizační pokyny

Laboratorní cvičení z obecné chemie probíhají celý semestr, každý týden jedno cvičení v délce 5 hodin.

1.5.1. Bezpečnost práce

Před zahájením laboratorních cvičení v daném semestru musí být každý student náležitě seznámen s bezpečností práce v chemické laboratoři a laboratorním řádem, což stvrdí vyučujícímu svým podpisem. Bez znalosti bezpečnostních předpisů a laboratorního řádu nesmí v laboratoři pracovat ani se v ní zdržovat.

1.5.2. Pracovní místo

V prvních laboratořích je studentovi přiděleno pracovní místo označené číslem. Toto místo zůstává pracovním místem po celý semestr a student ho nesmí bez souhlasu vyučujícího měnit.

1.5.3. Příprava na laboratorní cvičení

Každý student přijde na úlohu danou rozpisem vždy náležitě připraven. Připravenost prokáže předložením laboratorního deníku, případně bude ústně nebo písemně přezkoušen.

1.5.4. Zahájení laboratorních cvičení

Výuka začíná vždy přesně v hodinu danou rozvrhem. Pomůcky, které studenti k dané úloze potřebují, si vyzvednou během 15 minut před začátkem výuky u laborantky. Při pozdním příchodu může být student vykázan z laboratoře. Každý student si vyzvednuté pomůcky zkontroluje na základě předložených seznamů (množství, neporušenost, čistota atd.). Na případné pozdější reklamace nebude brán zřetel. Posluchači si do laboratoře přinesou jen věci potřebné k práci. Laboratoř není šatna!

1.5.5. Pracovní pomůcky

Kromě pomůcek, které posluchači obdrží k dané úloze, dále k práci v laboratoři bezpodmínečně potřebují:

- ochranné pomůcky (plášť, ochranné brýle, gumové rukavice)
- předepsanou literaturu, laboratorní deník, chemické tabulky
- hadr, zápalky
- kalkulačku

Dále se doporučuje pinzeta, špachtle, nůžky, nůž.

Do laboratoře je vhodné nosit spíše starší oděv a pohodlnou bezpečnou obuv (ne na vysokém podpatku nebo otevřené sandály), dlouhé vlasy nosit sepnuté dozadu tak, aby se nemohly vznítit při přiblížení k plameni kahanu.

1.5.6. Práce v laboratoři

V laboratoři pracuje každý posluchač samostatně u svého pracovního místa nebo ve společných digestořích. Není dovoleno, aby dva nebo více posluchačů společně připravovali preparát nebo dělali měření. Taková činnost je kvalifikována jako podvod se všemi případnými důsledky. Pouze výjimečně je buď již v

návodu i učeno, že některé měření nebo preparaci dělají dva posluchači společně nebo povolí společnou práci vyučující z provozních důvodů.

Chemikálie potřebné pro práci jsou na laboratorní cvičení předem připraveny na určené polici, některé roztoky a indikátory na vyhrazeném pracovním stole, případně v digestoři. Po odvážení potřebného množství chemikálie je třeba ji vrátit uzavřenou zpět do police a neopouštět ji otevřenou u vchodu! Ve vyhrazené digestoři jsou kromě toho stále k dispozici kyseliny v zásobních lahvích a roztok amoniaku. Není přípustné z těchto zásobních lahví odebírat několik ml nebo kapek do zkumavky. Pokud některá chemikálie byla spotřebována, obrátí se student s prázdným obalem na laborantku, která chemikálii doplní. Nelze vyžadovat chemikálii, která pro danou práci není potřebná. Odpadní roztoky, matečné louhy, které už nebudou dále zpracovávány apod., se dávají do označené nádoby.

Krátké přestávky během práce si každý posluchač dělá individuálně. Opouští-li své pracovní místo, musí zhasnout kahan a případně zastavit vodu.

1.5.7. Aparatury

Všechny aparatury si studenti musí nechat schválit od vyučujícího! V opačném případě budou za závažné porušení bezpečnostních předpisů a laboratorního řádu vykázáni z laboratoře.

1.5.8. Záznamy o práci v laboratoři

Jedním z důležitých návyků, který si má posluchač osvojit, je vést si záznamy o své práci. Je to jednak vedení laboratorního deníku, jednak zpracování protokolu.

Laboratorní deník: Každý student si vede svůj laboratorní deník, ve kterém má pracovní postup dané úlohy v nejdůležitějších bodech (včetně příslušných rovnic) a potřebné výpočty vztahující se k úloze (teoretický výtěžek, navážky apod.). Toto bude mít v deníku už při vstupu do laboratoře, v opačném případě může být z laboratoře vykázán. V průběhu práce si do deníku zaznamenává, popisuje a hodnotí jednotlivé kroky své práce. Laboratorní deník poté slouží jako podklad pro vyhotovení laboratorního protokolu a po skončení práce jej student předloží vyučujícímu k podpisu.

Laboratorní protokol: Laboratorní protokol student předloží vždy následující týden po absolvování dané úlohy, píše se buď na zvláštní list papíru formátu A4 nebo do sešitu téže velikosti. Protokol není návod opsaný ze skript. Kromě stručného postupu a základních výpočtů obsahuje i analýzu výsledků práce, rozbor možných chyb, nákresy aparatur atd. Podkladem pro napsání protokolu je laboratorní deník. V protokolu se neškrtná a nepřepisuje. Protokol by měl být natolik podrobný, aby mohl být na jeho základě experiment kdykoliv reprodukován. Laboratorní protokoly si studenti zakládají a předloží je u závěrečné zkoušky, pokud to vyučující požaduje.

VZOR PROTOKOLU

Protokol č.: Datum:(kdy byla práce provedena)

Jméno a příjmení:

Studijní skupina:

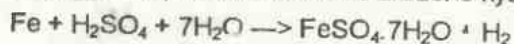
Téma: PŘÍPRAVA SOLÍ,

PŘÍPRAVA SOLÍ ROZPOUŠTĚNÍM KOVU V KYSELINÁCH

Teoretická část: (velice stručně, pouze základní informace k danému tématu)

Úkol: Připravit heptahydrát síranu železnatého ze 4 g železa

Princip: Rozpuštění železa ve zředěné kyselině sírové a izolace produktu krystalizací



Výpočty:

1. Spotřeba čisté kyseliny sírové:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_r(\text{Fe})} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{4}{55,85} \cdot 98,08 = 7,02 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

2. Objem 96% kyseliny sírové:

$$m_{96\%} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{w} = \frac{7,02}{0,96} = 7,31 \text{ g 96\% H}_2\text{SO}_4$$

$$V_{96\%} = \frac{m_{96\%}}{h} = \frac{7,31}{1,83} = 4,0 \text{ ml 96\% H}_2\text{SO}_4$$

3. Teoretický výtěžek:

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_r(\text{Fe})} \cdot M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{4}{55,85} \cdot 278 = 19,91 \text{ g}$$

4. Praktický výtěžek:

$$\frac{11\text{g}}{19,91\text{g}} \cdot 100 = 55,2\% \text{ teorie}$$

Postup:

4 g železných třísek bylo vsypáno do roztoku kyseliny sírové v kádince 100 ml (4 ml 96% H_2SO_4 + 25 ml destilované vody). Směs bylo nutno mírně přehřívát (60-70°C), aby rozpouštění probíhalo dostatečně rychle. Světlezelená reakční směs byla zfiltrována přes skládaný filtr a na vodní lázni zahuštěna na poloviční objem. Po ochlazení roztoku byly vyloučené krystaly produktu odsáty na Büchnerově nálevce a usušeny na vzduchu. Bylo získáno 11,0g světlezelených krystalů $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Na stěně odpařovací misky se vytvořil beružitý prstenec oxidačních a hydrolytických produktů, který nebyl zpracován.

Závěr: Bylo získáno 11,0 g produktu, tj. 55,2% teorie; zbývající množství zůstalo jednak v matečném louhu, jednak jako rozkladné produkty na stěnách baňky.

1.5.9. Ukončení laboratorního cvičení

Student může ukončit laboratorní cvičení jen se souhlasem vyučujícího. K tomu je nutné splnit následující kritéria:

- odevzdat preparát (v dokonale čistě, suché a uzavřené zkumavce opatřené nepřelepovaným štítkem se základními údaji: jméno studenta s číslem stolu, vzorec preparátu a jeho množství)
- předložit laboratorní deník ke schválení a podpisu
- předložit vypracovaný protokol z předchozího laboratorního cvičení
- odevzdat koš s dokonale umytými laboratorními pomůckami
- předat svoje pracovní místo laborantce nebo službě v bezvadném stavu (případně závady ihned hlásit)

1.5.10. Předčasné ukončení laboratorního cvičení

Posluchači mohou být předčasně a v jakémkoliv časovém okamžiku vykázáni z laboratoře v těchto případech:

- při jakémkoliv porušení bezpečnostních předpisů a laboratorního řádu
- při zásadní nepřipravenosti na laboratorní cvičení, neschopnosti vypočítat úvodní zadání
- při nedodržení zásadních kroků pracovního postupu
- při spuštění aparatury bez jejího schválení
- při opakování chyb, na něž byli upozorněni
- při pozdním příchodu

1.5.11. Náhrady laboratorních cvičení

Studenti jsou povinni absolvovat všechna laboratorní cvičení v semestru. Pokud posluchač z jakýchkoliv závažných důvodů (písemně doložených) laboratorní úlohu neabsolvuje, musí si ji v nejbližším možném termínu nahradit, v opačném případě nemůže být na konci semestru klasifikován. Pokud si student nahrazuje laboratorní cvičení s jinou studijní skupinou, musí se předem domluvit s příslušným vyučujícím a laborantkou, dále musí mít písemné doporučení od svého vyučujícího. Studentům s výbornými studijními výsledky lze jednu úlohu neabsolvovanou z vážných (písemně doložených) důvodů prominout. Pokud je student z laboratoře vyučujícím vykázán musí si příslušnou laboratorní úlohu nahradit v termínu, který mu po dohodě stanoví vyučující.

1.5.12. Služby v laboratoři

Na každé laboratorní cvičení je určena skupina studentů (zpravidla jeden pracovní stůl), kteří z laboratoře odcházejí jako poslední, všichni společně a se souhlasem laborantky. Před tím uvedou laboratoř do původního, tedy alespoň v rámci možností bezvadného stavu. Kompletně uklidí všechny prostory laboratoře, umyjí, ošetří a zkontrolují veškeré společně používané zařízení a pracovní pomůcky, zkontrolují výpnutí a uzavření všech zdrojů energie a vody, vyprázdní všechny odpadní nádoby (kromě odpadních nádob na kapaliny). Zjištěné závady okamžitě hlásí vyučujícímu nebo laborantce. Během laboratorních cvičení služba doplňuje zásoby destilované vody, filtračních papírů apod.

1.5.13. Průběžné hodnocení laboratorních cvičení

Posluchači jsou hodnoceni zejména průběžně. Průběžné hodnocení má na konečnou známku rozhodující vliv. Kritéria, na základě kterých jsou studenti hodnoceni, se dělí do tří následujících skupin:

- a)
 - zvládnutí procvičované experimentální techniky (zručnost, správnost postavení aparatury, pečlivost, organizace práce, čistota apod.)
 - kvalita preparátu (množství, čistota, vzhled apod.)
 - přesnost výsledků stanovení

- úroveň protokolu

b)

- zvládnutí základních výpočtů v laboratoři (navážka, teoretický výtěžek, přepočty koncentrací, krystalizace atd.)
- výpočty z karet
- výpočtová část testů
- individuálně zadávané příklady atd.

c)

- znalost teoretických základů vyučovaných a používaných laboratorních technik a postupů
- výsledky dvou hlavních testů a případných dalších testů
- výsledky individuálního zkoušení atd.

1.5.14. Závěrečné hodnocení laboratorních cvičení

Laboratorní cvičení se známkují klasickou stupnicí 1 až 4 (výborně - dostatečně) včetně minusů. Největší vliv na konečnou známku má průběžné hodnocení: Pokud je posluchač hodnocen v jakémkoliv z kritérií a, b, c známku 5 (nedostatečně) není možné ho klasifikovat. Musí být prakticky, ústně nebo písemně přezkoušen v rozsahu daném příslušným kritériem a musí dosáhnout alespoň dostatečného hodnocení.

Laboratorní cvičení jsou ukončena závěrečnou zkouškou. Termíny zkoušek stanoví příslušný vyučující. Zkouška může ovlivnit známku stanovenou z výsledků průběžného hodnocení maximálně o polovinu klasifikačního stupně, ve výjimečných případech o jeden stupeň. Pokud posluchač u zkoušky neprokáže potřebné znalosti nebude klasifikován a musí zkoušku opakovat. Zkoušku lze opakovat pouze jednou.

1.5.15. Laboratorní řád

Závazný pro posluchače prvního ročníku FCHT pracující ve velké posluchačské laboratoři (HOE).

- 1) Studenti mají povolen vstup do laboratoře jen v době, kdy tam konají laboratorní cvičení. Návštěvy jiných osob jsou z bezpečnostních důvodů zakázány!
- 2) Před započítím práce prohlédněte své pracoviště a ohlaste vyučujícímu případné závady.
- 3) Na pracovním stole udržujte pořádek. Koše s právě nepoužívaným nádobím uložte do stolu.
- 4) Dbejte všech pokynů vyučujícího. Máte-li nějaké pochybnosti o provádění zadané práce, poradte se s vyučujícím.
- 5) Pracujte opatrně a tak, aby nebylo ohroženo zdraví vaše a všech ostatních lidí v laboratoři přítomných. Provádějí-li oni něco chybně, upozorněte je na to.
- 6) Před započítím práce se důkladně seznamte s jejím postupem, s prováděnou chemickou reakcí a vlastnostmi všech používaných a připravovaných chemikálií. Zvláštní pozornost věnujte práci s jedy, informujte se o jejich účincích a úzkostlivě dbejte na pečlivou práci a osobní hygienu.
- 7) Během pobytu v laboratoři noste neustále zapnutý laboratorní plášť. Při provádění úkonů, kde by mohl být ohrožen zrak, použijte brýle, nebo lépe ochranný štít. Je nepřijatelné přímé pipetování nebo odebírání trubičkou ze zásobních lahví.
- 8) Práce se škodlivými plyny a operace, při nichž se vyvíjí škodlivé výpary, provádějte vždy v dobře táhnoucí digestoři (rozpuštění kovů v kyselinách, odpařování roztoků obsahující HCl, HNO₃ nebo NH₃, manipulace s koncentrovanou HCl, koncentrovaným NH₃ apod.)
- 9) Práce, při nichž používáte plyny z ocelových tlakových lahví, provádějte pod dohledem vyučujícího.
- 10) Všimněte si kahanů, zda správně hoří. Nenechávejte je hořet bez dozoru. Horké nádoby nechte před uložením do plastických košů vychladnout.
- 11) Hlaste vyučujícímu všechna poranění a nehody.
- 12) Do výlevků je zakázáno odhazovat jakékoliv pevné odpady (zápalky, filtrační papíry, kousky skla, hadry apod.). Menší závady v odtoku odstraňte, větší závady hlaste.
- 13) Do odpadních košů neházejte vznětlivé látky a neuhášené zápalky. Odpadní roztoky s obsahem těžkých kovů nebo jedů slévejte do připravených nádob. Použité filtrační papíry, sklo a keramiku házejte do zvláštních nádob odděleně od běžného odpadu. Nevíte-li si s některým odpadem rady, dotazte se vyučujícího.
- 14) Neodnášejte nic z laboratoři. Vystavujete se nebezpečí úředních zásahů přesahujících ustanovení školního řádu.
- 15) Udržujte pořádek u společných zařízení (váhy, sušárny, digestoře atd.), čistotu sebe a svého pracovního prostředí nejen z důvodů bezpečnostních, ale i hygienických a estetických. Příkaz k odstranění závady může dát vyučující, případně student pověřený službou v laboratoři. Pokyn laborantky se respektuje jako příkaz vyučujícího.

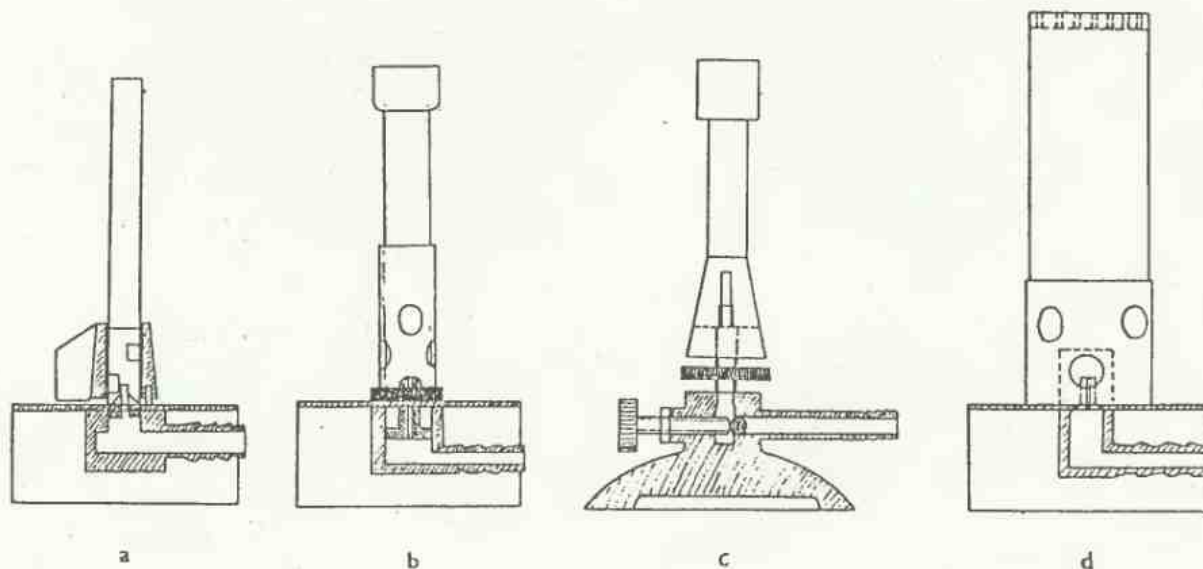
- 16) V laboratoři je zakázáno jíst, pít, kouřit a přechovávat potraviny. Voda tekoucí v laboratoři není pitná.
- 17) V laboratoři smějí být připravovány pouze preparáty, které jsou v programu nebo zadané vyučujícím. Výroba jakýchkoliv jiných preparátů je zakázána.
- 18) Před odchodem z laboratoře je třeba své pracoviště uklidit, uzavřít vodovodní a plynové kohoutky, vypnout elektrické spotřebiče. Po ukončení práce lze z laboratoře odejít jen se souhlasem vyučujícího.
- 19) Studentky jsou povinny hlásit případnou graviditu vedoucímu laboratoři.
- 20) Každý student je povinen seznámit se s bezpečnostními předpisy a dodržovat je. Každý posluchač stvrzuje podpisem, že se s těmito předpisy a s laboratorním řádem seznámil a bude se jimi řídit.

2. Zahřívání

Zahřívání patří k nejdůležitějším operacím široce používaným v chemické laboratoři. Jako zdroj tepla se využívá plyn a elektrická energie.

2.1. Plynové kahaný

Nejobvyklejším zařízením pro získávání vyšších teplot je plynový kahan. Vytvoří se v něm směs plynu a vzduchu, která na konci mísicí trubice hoří a tvoří plamen. Nejběžnějšími typy kahanů jsou kahan Bunsenův (obr.2/1.a,b) a kahan Tecluho (obr.2/1.c). Pro dosahování vyšších tepelných výkonů a teplot se používá kahanu Mékerova (obr.2/1.d), případně též kahanu sklářského. Citované kahaný byly původně konstruovány na spalování svítiplynu, v dnešní době je jejich konstrukce modifikována na spalování zemního plynu.



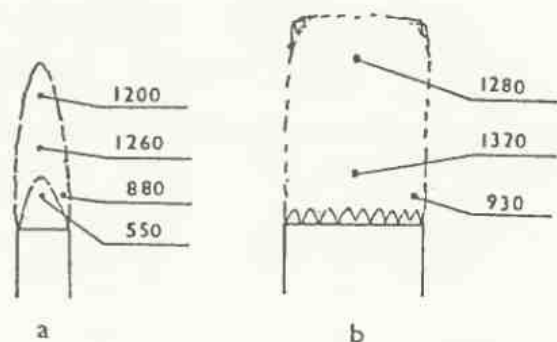
Obr.2/1. Plynové kahaný : a, b) Bunsenovy, c) Tecluho, d) Mékerův

Podstatnou součástí všech kahanů je kovová mísicí trubice, opatřená v dolní části nejčastěji prstencovou na několika místech perforovanou clonou (kahan Bunsenův, Mékerův), umožňující regulovat přístup vzduchu nasávaného plynem, který proudí z plynové trysky. Trysku představuje úzká trubička umístěná uprostřed mísicí trubice a končící na úrovni vzduchové clony nebo těsně nad ní. Tryska je zasazena do podstavce kahanu a plyn se do ní přivádí přívodní trubicí vedenou do podstavce kahanu z boku.

Všechny kahaný se zapalují při uzavřeném přístupu vzduchu, tzn. při takové poloze vzduchové clony, která přístupu vzduchu do mísicí trubice zabraňuje. Získáme tak tzv. svítivý plamen, který má tři pásma: vnitřní tmavé, obsahující ještě nespálený plyn; střední svítivé, v němž probíhá částečné spalování plynu se vzduchem přicházejícím difúzí a které obsahuje pyrolýzou uhlovodíků vzniklé jemné částičky uhlíku, jež se rozpalují a svítí; vnější svítivé, v němž se dokončuje spálení plynu dostatkem okolního vzduchu. Obsah uhlíkových částic lze prokázat vložením studeného předmětu do svítivého plamene, uhlík se na něm usadí v podobě sazí. Svítivý plamen je málo výhřevný.

Postupným otevřením vzduchové clony získáme při optimálním obsahu kyslíku ve směsi plynu se vzduchem nesvítivý plamen. Nad ústím mísicí trubice pozorujeme vnitřní namodralý redukční kužel odlišující se od vnějšího nesvítivého obalu, v němž se dokončuje spalování sekundárním, okolním vzduchem, který přistupuje jednak difúzí, jednak prouděním. V namodralé redukční části plamene je vlivem neúplného spalování nižší teplota. Nejvyšší teploty se dosahuje zhruba 1 cm nad špičkou modrého kužele na vnější, oxidační části plamene. Rozložení teplot v plameni Bunsenova a Mékerova kahanu, jak bylo získáno měřením thermočlánkem, je uvedeno na obr.2/1/.

Při příliš vysokém přívodu vzduchu do kahanu clonou může dojít k seskočení plamene dovnitř kahanu mísicí trubicí a plyn začne hořet přímo u ústí plynové trysky. Kahan přitom začne vydávat charakteristický pískavý zvuk a mísicí trubice se postupně rozžhívá. Plamen kahanu se pak obvykle zbarví zeleně mědí, která je součástí mosazi, z níž je kahan vyroben. Tento stav je z bezpečnostního hlediska nepřijatelný, mohl by způsobit požár. Jakmile začne kahan "hořet uvnitř", je nutné neprodleně uzavřít přívod plynu, přívod vzduchu clonou a po vychladnutí kahanu podle potřeby znovu zapálit.



Obr.2.II. Rozložení teplot v plameni
a) Bunsenova kahanu,
b) Mékerova kahanu

Tecluho kahan má oproti Bunsenovu kahanu některé konstrukční odlišnosti. Má vlastní šroubový ventil na regulaci přívodu plynu umístěný proti přívodní plynové trubici. U ostatních kahanů lze přívod plynu v určitých mezích regulovat pouze přívodním plynovým kohoutem. Přívod vzduchu do mísící trubice se u Tecluho kahanu ovládá šroubovým kotoučem, který se otáčí v závitech vyříznutých na vnější straně trysky. Vyšroubováním do horní polohy kotouč dosedne těsně na kónický okraj mísící trubice a uzavře přístup vzduchu.

Snaha dosáhnout plynovými kahanými co možná vysokých teplot vedla ke konstrukci Mékerova kahanu. Ten umožňuje přimíchat do plynu velké množství vzduchu, aby ho bylo zapotřebí co nejméně na dodatečné spalování, a současně zmenšit objem plamene. V horní části spalovací trubice Mékerova kahanu je děrovaný rošt působící proti seskočení plamene dovnitř kahanu a zejména rozkládající plamen na řadu malých kuželíků. Energie spalování plynu se tak koncentruje do zmenšeného objemu plamene, který pak dosahuje vyšších teplot.

Pro sklářské práce (viz následující kapitola) byl konstruován speciální sklářský kahan. Další zmenšení objemu plamene je umožněno použitím stlačeného vzduchu a pro speciální účely (např. práce s křemenným sklem) použitím kyslíku z ocelové lahve. Všechny přívodní trubice jsou opatřeny regulačními ventily.

Pro práci na zafixovaných celoskleněných aparaturách, při jejich úpravách apod. se osvědčilo použití ručního sklářského hořáku, který nápadně připomíná hořák na autogenní řezání příp. sváření.

Skleněné součástky (kádinky, baňky apod. s výjimkou zkumavek) nezahříváme plynovými kahanými přímo, nýbrž alespoň přes drátěnou sítku umístěnou na trojnožce nebo na kruhu uchyceném ve stojanu. Citlivější druhy ohřevu budou popsány níže.

2.2. Elektrické zdroje ohřevu

Vedle plynových kahanů lze k ohřevu využít elektrické energie. Elektrických vaňčů se však v anorganické laboratoři používá málo. Jejich výhodou je bezpečnější ohřev hořlavých kapalin, plotýnky elektrických vaňčů však mají velkou tepelnou setrvačnost a neumožňují rychlou a jemnou regulaci topení. Naproti tomu se v posledních letech velmi rozšířilo použití tzv. "topných hnízd". V těchto topidlech je odporový drát vetkán do tkaniny ze skelných vláken, z níž je vytvarováno polokulovité hnízdo, umožňující ohřev kulaté skleněné baňky s kapalinou. Poslední typy "hnízd" obsahují kromě bimetalického termostatu též oddělený ohřev dna baňky a dotní poloviny jejich stěn. Regulace elektrického příkonu je dále umožněna připojením "hnízda" k triakovému regulátoru.

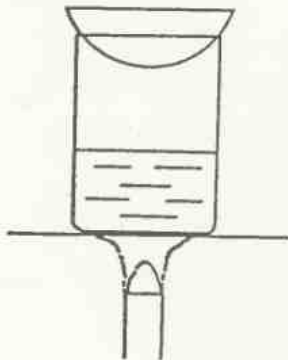
2.3. Topné lázně

Při zahřívání, ať již při provádění chemických reakcí či fyzikálně chemických operací, často vyžadujeme, aby ohřev byl v celém objemu rovnoměrný a aby ani na dně či na stěnách nádoby nedocházelo k přehřívání. Pak nelze použít ani plynové kahanu ani elektrické vaňče či hnízda. V takových případech dáváme přednost použití topných lázní. Topné lázně představují nepřímý způsob ohřevu. Teplota primárních zdrojů se látky předává prostřednictvím vybraného, obvykle nepříliš tepelně vodivého média.

Vzdušné lázně se používají málo, protože jejich teplota je problematicky regulovatelná a přestup tepla nevalný.

Vodní lázně slouží k ohřevu nádob s látkami až do bodu varu vody. Nejjednodušším typem vodní lázně je kádinka, smaltovaná nebo hliníková hrnce naplněná vodou a zahříváná plynovým kahanem nebo vaňčem (obr.2/III). Nádobku se zahřívánou látkou lze do vody ponořit. Komerčně jsou dodávány vodní lázně vyhříváné elektricky s regulovaným ohřevem na libovolnou teplotu od teploty laboratorní do bodu varu vody.

Obdobná zařízení lze plnit též vysokovroucími médii a získávat tak teploty vyšší. K tomu slouží lázně olejové, glycerinové a v poslední době plněné též silikonovým olejem, který je teplotně velmi odolný. Dosahujeme tak ohřevu na 150-220°C.



Písková lázeň se dá vytvořit z kovové misky a vrstvy suchého jemného písku. Ohřívá se plynovým kahanem a přes svou jednodu-chost zaručuje daleko bezpečnější a rovnoměrnější ohřev než ohřev na síťce. Dbáme zejména, aby vrstva písku byla tenká a pode dnem ohřívané baňky rovnoměrná.

Metody zahřívání, umožňující práci při vysokých teplotách, budou popsány v kapitole č. 11.

Obr. 2.III. Improvizovaná vodní lázeň.

1.4. Otázky a úkoly

1. Uveďte, které konstrukční prvky mají plynové kahany (Bunsenův, Tecluho a Mékerův) společné a odlišné.
2. Proč se nemá zapálený kahan nechávat delší dobu bez dozoru?
3. Omezíme-li přístup vzduchu clonou kahanu, zvětší se objem plamene nebo zmenší?
4. Jaký je účel děrovaného roštu Mékerova kahanu?
5. Co je nutné udělat, seskočí-li plamen dovnitř kahanu?
6. Proč se při použití kyslíku namísto vzduchu ve sklářském kahanu získá výrazně vyšší teplota?
7. Proč se Mékerovým kahanem dosahuje vyšších teplot než Bunsenovým?
8. Jakou nevýhodu má použití elektrických vaňčů k ohřevu v chemické laboratoři?
9. Jaké výhody při ohřevu přináší použití topných lázní?
10. Jakou náplň s výhodou použijeme do topné lázně pro ohřev na teplotu okolo 200°C ?

3. Práce se sklem

3.1. Chemické sklo, jeho složení a vlastnosti

Nejpoužívanějším materiálem, z něhož se zhotovuje laboratorní nádobí a mnohé přístroje, jsou různé druhy chemického skla, a sice pro jejich vysokou odolnost vůči většině chemických látek a výborné optické a fyzikální vlastnosti. Sklem v širším slova smyslu nazýváme amorfní ztuhlé taveniny. V užším slova smyslu se jedná o ztuhlou taveninu vybraných křemičitanů, zejména vápenatého a sodného, doplněných cíleně volenými přísadami.

Chemická odolnost skel se hodnotí podle váhového úbytku vzorku skleněné drti při hydrolytické zkoušce provedené postupem podle příslušné normy. Kyselinám s výjimkou HF a za horka H_3PO_4 sklo výborně odolává, naproti tomu korozivní účinek louhů je daleko zřetelnější.

Významnou vlastností skla, která předurčuje jeho tepelnou odolnost, je velikost koeficientu lineární roztažnosti α . Odolná skla mají α menší než $50 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Dalšími významnými charakteristikami je transformační teplota (mezí teplota přechodu mezi křehkým a viskózním stavem skla) a teplota měknutí; první údaj je u běžných chemických skel okolo $500^\circ C$, druhý okolo $600^\circ C$.

Nevýhodou skla je jeho křehkost při mechanickém namáhání. Porušením povrchu příp. poškrábáním jeho odolnost vůči nárazu výrazně klesá.

Běžná laboratorní skla můžeme rozdělit do dvou skupin:

a) borosilikátová skla s malým součinitelem tepelné roztažnosti, snášející náhlé změny teploty; nádobí z něho zhotovené lze zahřívat nad plamenem; patří sem zejména výrobky z českého skla SIMAX, obdobou je americké sklo PYREX nebo německé RASOTHERM (Jena); sklo je v silnější vrstvě mírně nazelenalé barvy;

b) měkká draselno-sodno-vápenatá skla; používají se na součásti, které nejsou vystaveny tepelnému namáhání; tyto druhy skla vynikají číroostí a dobrými optickými vlastnostmi (kolorimetrické nádoby, odměrné banky apod.); měkké sklo měkne a taje při nižší teplotě než skla typu SIMAX; není teplotně odolné a jen tenkostěnné nádoby, jako jsou zkumavky, z něho vyrobené lze zahřívat nad plamenem; z měkkého skla se zhotovují i běžné skleněné trubice, které se pak mohou tvarově zpracovávat s použitím dostupných kahanů.

V Tabulce 3.1 je uveden přehled o složení a vlastnostech vybraných typů skel, poslední tři typy skel jsou doplněny pro srovnání.

Tabulka 3.1.

| Obsah významných součástí [hm. %] | SIMAX (Kavalier Sázava) | PYREX | UNIHOST měkké přístrojové | neutrální (Kavalier Sázava) ^{xx} | tabulové sklo | křemenné sklo (čiré) |
|--|-------------------------------|-------|------------------------------|---|---------------|-------------------------|
| SiO ₂ | 80 | 80,8 | 69,9 | 70,2 | 72,2 | >99,9 |
| B ₂ O ₃ | 12,8 | 12 | | 7,0 | | |
| Al ₂ O ₃ | 2,3 | 2,2 | 3,9 | 7,5 | 1,0 | |
| MgO | | 0,3 | 2,9 | | 3,6 | |
| CaO | | 0,3 | 5,5 | 1,8 | 7,1 | |
| Na ₂ O | 3,5 | 4,2 | 17,8 | 9,5 | 14,8 | |
| K ₂ O | 1,2 | 0,6 | 1,3 | 1,0 | 0,2 | |
| $\alpha \cdot 10^7 K^{-1}$ | 32 | 30-37 | 98 | 50-75 | 87 | 5,4 |
| teplota [$^\circ C$] transformační | 500 | 560 | 500 | 540 | 530 | - |
| teplota [$^\circ C$] měknutí ^x | 590 | 600 | 530 | 590 | 700 ev. 570 | 1450-1500 |

^x deformační teplota

^{xx} na ampulky, kapalná léčiva apod.

3.2. Základní úkony při laboratorním zpracování skla

3.2.1. Řezání a otavování skleněných tyčinek a trubic

Potřebujeme-li odříznout přiměřeně velký kus skleněné trubice nebo tyčinky, uděláme na jejím obvodu nožem na sklo, kolmo k ose, jednoduchý vryp, zhruba na polovině obvodu. Postačí jeden, opakování úkonu není žártočiví. Trubicí uchopíme nadhmatem do obou rukou tak, že palce se opírají o trubicí na straně opačné, než se nachází vryp. Palci trubicí stlačujeme dopředu, zároveň se jí snažíme ostatními prsty vhnout na opačnou stranu a současně tahem oddálit vznikající dva kusy od sebe. Pro získání potřebné zručnosti rozdělíme původní trubicí o délce 1 m na kusy 15-20 cm dlouhé, které použijeme později.

Při dělení silnostěnných trubic vedeme vryp nožem na sklo okolo trubice po celém jejím obvodu. K vrypu pak přiložíme kousek skleněné tyčinky zahřáté do červeného žáru; trubice podél vrypu obvykle pukne; ne-li, zakápneme ohřátý vryp kapkou vody. Místo skleněné tyčinky lze použít kus silnějšího železného drátu na konci ohnutého půlkruhovitě podle průměru skleněné trubice. Ohnutý konec drátu rozžhavíme a přiložíme k němu trubicí, případně ji pootáčíme vrypem nahoru. Naznačené postupy lze použít také tehdy, chceme-li odříznout kousek skleněné trubičky blízko jejího konce, kde ji již nemůžeme (bezpečně ani dost účinně) uchopit rukou.

Každá čerstvě odříznutá trubice nebo tyčinka má na konci po obvodu velmi ostré hrany, příp. i drobné výčnělky. Ty musíme otavit, abychom se o ně neporežali. Otavením si též usnadníme a učiníme bezpečnějším zasouvání trubic do pryžové hadice nebo do otvorů v pryžových příp. korkových zátkách. Při otavování držíme trubicí řídko až téměř svíse tak, aby otavovaný konec byl v nejteplejší části plamene; trubicí rovnoměrně otáčíme a otavovaný konec zahříváme tak dlouho, až sklo začne měknout a hrany se zaoblí. Poznáme to též podle jasné žlutého zbarvení plamene. Poté trubičku nebo tyčinku vyjmeme z plamene, jinak by se konec trubice zúžil, což není žádoucí.

Po otavení připravených trubiček uřízneme 2 skleněné tyčinky o délce 15-20 cm a rovněž jejich hrany otavíme. Budou používány jako míchací tyčinky.

Sklo je špatný vodič tepla a zůstává dlouho horké. Vezmeme-li to v úvahu při manipulaci s ním, vyhneme se nepřijemným a hlubokým spáleninám. Skleněné trubičky vyjmuté z plamene neodkládáme na desku stolu ani podstavu stojanu, ale na drátěnou síťku nebo k tomu účelu určené kachličky či dlaždice.

3.2.2. Vytahování skleněných trubic

Vytahování skleněných trubic lze zhotovit skleněné pipetky (obdoba kapátek), kapiláry a polotovary pro zhotovení mikrozku mávek, příp. baniček.

Základním předpokladem úspěchu při sklářském opracování trubic je jejich dobré a rovnoměrné prohřátí. Pro přípravu pipetek a kapilár použijeme kousek skleněné trubičky o délce 10-15 cm. V polovině je za stálého otáčení v prstech obou rukou zahříváme v plameni kahanu. Chceme-li získat kvalitní kapiláru, dbáme, abychom rovnoměrně prohřáli přiměřeně široký kus ve středu trubice. V zahřívání pokračujeme, dokud sklo nezměkne a nestane se tvárným. Při stálém otáčení dbáme, abychom trubicí nezkroutili či jinak nezdeformovali. Po prohřátí skloviny vyjmeme trubicí z plamene a za pokračujícího otáčení trubicí v prstech zvolna vytáhneme za oba konce tak, aby vznikající kapilára dosáhla průměru zhruba 1 mm. Pokud byl prohřát jen úzký pruh skla trubice, vyjde kapilára buď příliš krátká a k okrajům zřetelně rozšířená, nebo příliš tenká, vlasová, která není použitelná. Po vychladnutí skla vyřizujeme střední část kapiláry, která je rovnoměrně široká a konce zbylých kapátek otavíme opatrným nashchnutím v plameni (pozor: sklo je vytážením ztenčeno, snadno by se zatavilo úplně!).

3.2.3. Příprava mikrozku mávek a baniček

Mikrozku mávka vznikne po uzavření skleněné trubice kulatým dnem. Postupujeme tak, že trubičku o délce 10-15 cm vytáhneme, ale před vytažením prohříváme, na rozdíl od předchozí úlohy, co nejužší část trubice (na vzniklé kapiláře tak dále nezáleží). Po vytažení rozdělíme na dva díly kapátka a každý zvlášť uzavřeme zahřátím v místě, kde trubička kuželovitě končí. Zůstane-li na konci kapka přebytečné skloviny, odstraníme ji hned po zatavení udtažením, a to pomocí mírně rozehřátého konce pomocné tyčinky nebo trubičky (kousek odpadu z předchozích pokusů). V plameni se kapka "přilepí" k tyčince, vyjme se z plamene a odtáhne. Postupně se tak nadbytečné skloviny zbavíme. Postup vyžaduje úzký plamen a záhřev jen té části konce zatavené trubičky, který chceme odstranit. Pak prohřejeme dno připravované mikrozku mávky a po vyjmutí z plamene je opatrně dokulata rozfoukneme. Dno mikrozku mávky má být rovnoměrné, bez nadbytečné skloviny, o stejné tloušťce jako stěny trubičky. Chceme-li zhotovit baničku, prohřejeme v plameni dobrého kahanu, nejlépe sklářského, nejen dno, ale navíc zhruba 1-1,5 cm trubice připravené mikrozku mávky a po vyjmutí z plamene za stálého otáčení vfoukneme baničku o průměru 1,5-3 cm. Dbáme, aby se stěny příliš neztenčily, jinak je banička nepoužitelná.

3.2.4. Ohýbání skleněných trubic

Obtížnost ohýbání trubic roste se zvětšující se ostroostí úhlu ohybu, který máme připravit. Postupy ohýbání jsou dva. První vyžaduje dobrý kahan a zručnost, které docíluje povětšinou jen skiofoukač s praxí. Za stálého otáčení se rovnoměrně prohřeje takový kus skleněné trubice, jaký odpovídá délce připraveného oblouku. Když je sklo tvárné, vyjme se trubička z plamene, jeden konec se ucpe prstem a současně s ohýbáním korigujeme sklon trubice k deformaci (shmutí, zploštění) mírným přifouknutím do volného konce. Nebyla-li trubice dostatečně a rovnoměrně prohřátá a neproběhl-li proces ohýbání a současného přifukování dostatečně svižně, bývá výsledek neuspokojivý.

Druhý postup spočívá v postupném ohybu, docíluje se požadovaného úhlu ohybu na větším oblouku. Po prohřátí části trubice provedeme ohyb jen o takový úhel, kdy se sklo zřetelně neshmuje a trubice se v ohybu nezužuje; neprodleně pokračujeme v prohřívání trubice v místě navazujícím na provedenou část ohybu a po prohřátí (za stálého otáčení) v ohybu pokračujeme o další kousek úhlu; dbáme, aby jednotlivé useky ohybu na sebe plynule navazovaly a byly provedeny v jedné rovině.

Provedeme a odevzdáme 3 ohyby - s úhly 120°, 90° a 60°.

3.3. Čištění skleněného chemického nádobí

Použitá nádobí myjeme co nejdříve po použití, dokud nečistoty nepřischnou. Někdy stačí opláchnutí ve vodě, příp. v horkém zředěném roztoku saponátu. Ulpělé nečistoty odstraňujeme mechanicky s použitím kruhových kartáčů na lahve. Pokud to nepomáhá, vycházíme z chemické podstaty nečistoty a rozpouštíme ji vhodným činidlem. Tak např. usazeniny z tvrdé vody rozpouštíme ve zředěné kyselině chlorovodíkové, povlaky MnO_2 v konc. kyselině chlorovodíkové. Umaštěné nádobí nejprve zbavíme tuku na zábrusech a v kohoutech, např. hadříkem s několika mililitry technického benzínu (práce v digestoři!), potom je můžeme vyvařit v roztoku Na_2CO_3 . Drobnější, předčištěné součástky zbavíme zbytků mastnoty a organických látek ponořením do chromové směsi, zvané též kyselina chromsírová. Tu připravíme rozpuštěním 20-30 g jemně rozetřeného $K_2Cr_2O_7$ v 1 litru 92-95 % H_2SO_4 , nejlépe za tepla. Za tepla je nádobí touto směsí očištěno za 1/2 až 1 hodinu, za studena nejlépe stáním do druhého dne. Po vyjmutí nádobí opláchneme nejprve vodovodní vodou, pak destilovanou vodou a usušíme v sušárně při 120-150°C.

S ohledem na ekologické problémy spojené s likvidací vyčerpané chromsírové směsi se v současné době rozšiřuje použití komerčně dodávaných ultrazvukových mycích van; mytí probíhá za horka, alespoň částečně odmaštěné součástky se myjí účinkem ultrazvuku v lázni s přísadou saponátu a kyseliny octové.

3.4. Otázky a úkoly

1. Co je to sklo?
2. Jaké druhy laboratorního skla znáte a kterými vlastnostmi se od sebe liší?
3. Jaký druh skla používáme k výrobě skleněného varného nádobí?
4. Z jakého skla se s výhodou zhotovují skleněné trubice?
5. Proč se kalibrovaný odměrný válec nesmí zahřívát nad plamenem ani se s ním nesmí ředit konc. kyselina sírová?
6. Podaříte, jakým způsobem se zahřívá obsah zkumavky.
7. Co je to otavování a proč se všechny skleněné trubice i tyčinky po odříznutí musí otavit?
8. Proč se nádobí umývá vodovodní vodou má vždy ještě vypláchnout malým množstvím destilované vody?

4. Vážení a měření objemu, příprava roztoků

4.1. Váhy a vážení

Stejně jako v běžném životě se ani v chemické laboratoři neobejdeme bez vážení, nebo-li zjišťování hmotnosti látek. Váhy patří dosud k základnímu, nepostradatelnému vybavení každé laboratoře.

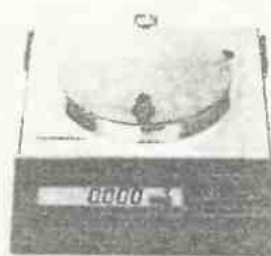
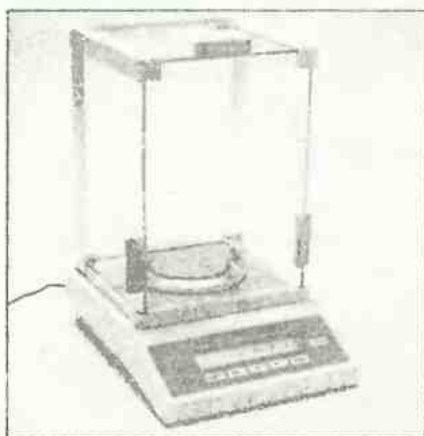
Sledování kvantitativních změn během reakcí umožnilo francouzskému chemikovi Antoine Lavoisierovi (1743-1794) definovat jeden ze základních přírodních zákonů - zákon zachování hmotnosti. Ten praví, že celková hmotnost soustavy se během chemické reakce nemění.

Váhy jsou přístroj ke stanovení hmotnosti těles. V podstatě se porovnává silový účinek daného tělesa se známým silovým účinkem závaží (technické váhy, analytické váhy), pružiny (torzní mikrováhy), případně účinkem elektromagnetického pole (moderní elektronické váhy).

Dříve než si stručně uvedeme základní typy vah, se kterými se postupně (např. ve výuce specializace) setkáte, probereme si několik základních pojmů charakterizujících možnosti použití daných vah. Tyto pojmy bychom měli znát dříve, než na daných vahách začneme pracovat.

Každé váhy mají horní mez váživosti, tj. stručně váživost. Udává povolené zatížení vah, do kterého výrobce garantuje, "že váhy nezmění své měrové vlastnosti" (nedojde k jejich poškození). Druhým základním parametrem je tzv. citlivost vah vyjádřená počtem dílků na stupnici, o který se vychýlí vahadlo zatížených vah přidáním malého závaží a hmotnosti tohoto závaží. Např. přesné analytické váhy mají citlivost 1 dílek na 0.1 mg a *presnost* vážení je tedy nejvýše ± 0.0001 g.

V běžné chemické laboratoři se nejčastěji setkáte s jednomiskovými váhami tzv. předvážky, jejichž váživost je 200 g a citlivost 0.1 g. Uvedené parametry jsou dostatečné, aby se na předvážkách mohlo provádět rutinní vážení v laboratoři - navažování výchozích látek, zjišťování hmotnosti preparátů apod.. Obdobné parametry mají i starší dvoumiskové technické váhy, které též ještě patří k běžnému vybavení laboratoři. Modernější analytické váhy jsou poloautomatické. Ručně se vkládají pouze gramová závaží, decigramová a centigramová závaží se ukládají na vahadlo automaticky sama, dokud nedojde k rovnováze. Počet miligramů a jejich zlomků se odečítá na stupnici z polohy nitkového ukazovatele. Nejmodernější elektronické váhy slouží k vysoce přesnému stanovení hmotnosti předmětu na misce (s přesností podle druhu vah 10^{-4} - 10^{-6} g). Hmotnost váženého předmětu se přímo odečte na digitálním displeji.



Obr. 4.1 Elektronické váhy s digitálním displejem

4.1.1. Práce s vahami

Každé váhy, mají-li dlouhodobě spolehlivě sloužit svému účelu, musí být umístěny na bezprašném místě, které je chráněno proti otřesům, výkyvům teploty a účinku látek, které by mohly způsobit korozi stavebních dílů vah. Při vlastním vážení je nutno dbát na nejvyšší čistotu.

Odvažované chemikálie nepokládáme nikdy přímo na misky vah, ale používáme vhodné nádobky (v případě navlhavých a dýmajících látek uzavřené nádobky, tzv. váženky). V krajním případě lze při vážení látek, které jsou netěkavé, nenavlhavé a nereagují s papírem, na technických vahách použít papírovou podložku. Před vážením kusovitých materiálů je žádoucí tyto předem rozmělnit na malé částičky. Při vysokých požadavcích na přesnost vážení (např. při vážení na analytických vahách) nebereme do rukou nádobku do které látku navažujeme. K tomuto účelu použijeme čisté kelímkové kleště, jejichž hroty jsou opatřené pryží.

Při vážení na starších, dvoumiskových technických vahách pokládáme vážený předmět vždy na levou misku, protizávaží na pravou. Vážený předmět, stejně jako závaží dáváme na misku opatrně a vždy jedině tehdy, jsou-li v aretované poloze.

4.1.2. Změny hmotnosti při chemické reakci

Jak jsme již uvedli, podle zákona zachování hmotnosti se při žádné chemické reakci nemění celková hmotnost všech zúčastněných látek. I přes tuto skutečnost (resp. právě díky jí) lze sledováním hmotnostních změn při některých reakcích usuzovat na jejich průběh. Vzniká-li při reakci plynný produkt, resp. se plyn spotřebovává (např. O_2 ze vzduchu při oxidaci kovů), pak z velikosti změny hmotnosti soustavy a teploty, při které ke změně hmotnosti došlo, můžeme učinit řadu kvalitativních i kvantitativních závěrů. Na tomto principu je založen celý vědní obor - termogravimetrie. Tato metoda umožňuje plynulé pozorování změn probíhajících v pevných vzorcích ze změny jejich hmotnosti při jejich zahřívání, resp. chladnutí. Každá změna ve složení látky se projeví na vynášené křivce hmotnosti látky na teplotě (tzv. termogravimetrické křivce) charakteristickou vlnou. Takto lze charakterizovat změny sloučenin jako např. dehydratace, oxidace, sublimace apod.. S touto metodikou se většina z vás seznámí podrobněji v rámci studia ve specializacích. Ve zjednodušené formě, kdy se nesleduje kinetika děje, ale pouze výsledná změna chemického děje pomocí vážení, bude přiblížena již nyní v úloze č. 4.3.1.

4.2. Příprava roztoků

Dříve než se začneme zabývat vlastní přípravou roztoků, musíme si stručně specifikovat, co je to roztok, z jakých částí se skládá. Dále stručně vysvětlit, resp. zopakovat různé způsoby vyjadřování koncentrace roztoku, uvést pravidla rozpustnosti a v neposlední řadě se zmínit i o odměrných nádobách, které lze v laboratoři použít pro přesné odměření objemu roztoku.

4.2.1. Roztoky

Roztok je homogenní směs dvou, či více substancí, tvořený ionty nebo molekulami. Roztoky mohou obecně existovat ve všech 3 skupenských stavech (g,l,s) a my se s celou řadou z nich setkáváme denně v běžném životě. Například i vzduch je roztokem - homogenní směsí N_2 , O_2 a v malé míře i dalších plynů, sodovka je směsí plynu CO_2 a vody, čistá pálenka je též směsí dvou velmi dobře mísitelných kapalin, starší, ale stále užívané amalgámové zubní výplně jsou roztokem kapalné Hg v tuhém Ag s malým přídavkem dalších kovů atd..

Každý roztok je tvořen minimálně 1 rozpouštědlem a 1 rozpuštěnou látkou. V případě, že rozpouštíme plyn nebo tuhou látku v kapalině, pak kapalinu považujeme za rozpouštědlo, druhou část roztoku za látku rozpuštěnou. V ostatních případech platí, že rozpouštědlo je ta látka, která je v roztoku zastoupena ve větším množství.

4.2.2. Vyjadřování koncentrace roztoků

U roztoků je nutno znát nejen jeho kvalitativní, ale i kvantitativní složení, tj. zastoupení jednotlivých složek ve směsi. Kvantitativní složení roztoků se nejčastěji vyjadřuje následujícími způsoby:

hmotnostní zlomek, resp. hm. %

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + \dots + m_N} = \frac{m_A}{\sum_{j=A}^N m_j} = \frac{m_A}{m_s}, \quad \text{hm. \%} = w_A \cdot 100$$

molární zlomek, resp. mol %

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots + n_N} = \frac{n_A}{\sum_{i=A}^N n_i} = \frac{n_A}{n_s}, \quad \text{mol. \%} = x_A \cdot 100$$

molární koncentrace

$$c_A = \frac{n_A}{V_s} \quad [\text{mol. dm}^{-3}]$$

molalita

$$\mu = \frac{n_A}{m_R} \quad [\text{mol. kg}^{-1}]$$

kde m_j - hmotnost j-té složky, m_s - hmotnost směsi (roztoku), n_s - suma látkových množství všech složek směsi (roztoku), n_j - látkové množství j-té složky, V_s - objem roztoku, m_R - hmotnost roztoku.

4.2.3. Rozpustnost látek

V praxi nelze připravovat roztoky o libovolné koncentraci, neboť každá tuhá látka má jistou konečnou rozpustnost v daném rozpouštědle. Mírou rozpustnosti látky je koncentrace jejího nasyceného roztoku. Jelikož rozpustnost látek závisí, a to u řady sloučenin značně, na teplotě, je nutné k údaji o rozpustnosti vždy uvést teplotu. Rozpustnost většiny látek s teplotou vzrůstá, existují ale i výjimky. Touto problematikou se budeme podrobněji zabývat v kapitole 7., věnované krystalizaci, neboť z průběhu křivky rozpustnosti (teplotní závislost rozpustnosti) lze stanovit, který způsob krystalizace je nejvhodnější při přípravě sloučeniny z jejího roztoku.

Nejčastěji v anorganické laboratoři pracujeme s vodnými roztoky. Látky v prvním, hrubém přiblížení, dělíme podle jejich rozpustnosti v H_2O při 25°C následujícím způsobem:

- rozpustné - ve 100 g H_2O se rozpustí více než 1 gram látky
- částečně rozpustné - ve 100 g H_2O lze rozpustit 0,1 - 1 g látky
- nerozpustné - ve 100 g H_2O se rozpustí méně jak 0,1 g látky.

Rozpustnost běžnějších látek ve H_2O lze nalézt prakticky v každých chemických tabulkách, nicméně je pro chemika užitečné umět odhadnout podle typu chemikálie (oxid, hydroxid, uhličitán, síran atd.) zda bude rozpustná či ne. K tomu je vhodné si osvojit následující pravidla rozpustnosti anorganických sloučenin.

1. Skupina většinou rozpustných látek

a) Téměř všechny sodné, draselné a amonné soli jsou rozpustné. Výjimky tvoří $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, KClO_4 , $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ a $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

b) Dusičnany, dusitany, octany, chloristany a chlorečnany všech běžných kationtů jsou rozpustné. KClO_4 se rozpouští jen částečně.

c) Chloridy, bromidy a jodidy jsou rozpustné s výjimkou solí stříbrných, olovnatých a rtuťných. Halogenidy olovnaté jsou ovšem částečně rozpustné v horké vodě. Nerozpustný je též HgJ_2 .

d) Rozpustné jsou všechny sírany mimo BaSO_4 , SrSO_4 a PbSO_4 . Také CaSO_4 , Ag_2SO_4 a Hg_2SO_4 jsou rozpustné jen částečně.

2. Skupina většinou nerozpustných látek

a) Všechny oxidy jsou nerozpustné s výjimkou Na_2O , K_2O . Oxidy CaO , SrO a BaO se rozpouštějí jen částečně.

b) Všechny hydroxidy jsou nerozpustné kromě hydroxidů alkalických kovů a NH_4OH . Částečně rozpustné jsou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

c) Všechny normální uhličitany (CO_3^{2-}) a fosforečnany (PO_4^{3-}) jsou nerozpustné (nebo částečně nerozpustné). Výjimku tvoří uhličitany a fosforečnany alkalických kovů (mimo Li^+) a soli amonné.

d) Hydrogenuhličitany (HCO_3^-) a hydrogenfosforečnany (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) těžkých kovů jsou vesměs poněkud rozpustnější než uhličitany a fosforečnany normální.

e) Fluoridy hořčíku, hliníku, chromu, kovů alkalických zemin, železa, mědi a olova jsou vesměs nerozpustné.

f) SrCrO_4 , BaCrO_4 , Ag_2CrO_4 , PbCrO_4 jsou těžko rozpustné, pouze částečnou rozpustnost vykazují chromany některých dalších těžkých kovů.

g) Všechny sulfidy kromě sulfidů alkalických kovů, kovů alkalických zemin a sulfidu amonného jsou nerozpustné. Al_2S_3 a Cr_2S_3 se vodou hydrolyzují a sráží se $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

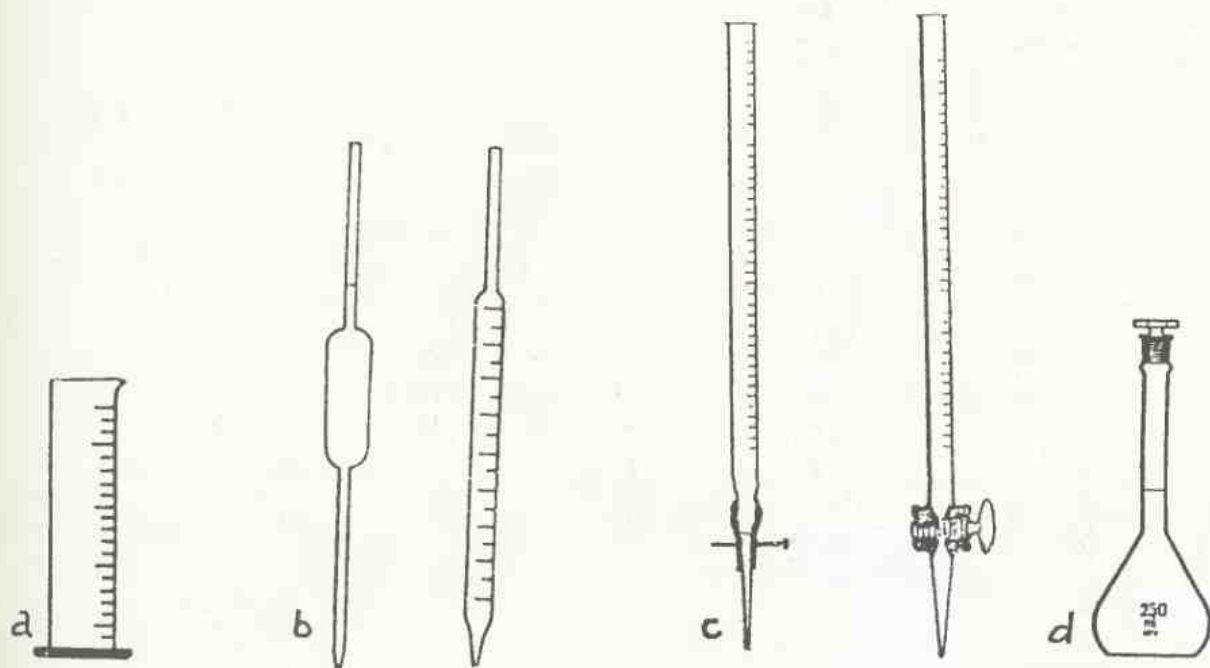
h) Většina křemičitanů těžkých kovů je nerozpustná.

4.2.4. Měření objemu

Na odměřování objemu kapaliny lze v laboratoři použít odměrné válce, pipety, byrety a odměrné baňky. Jelikož objem každé kapaliny je funkcí teploty, jsou všechny tyto odměrné nádoby cejkovány pro určitou teplotu. Ta je vždy uvedena na plášti odměrné nádoby a zpravidla je 20°C . Tyto nádoby proto nelze v žádném případě používat k měření objemů horkých roztoků nebo dokonce k zahřívání roztoků, míšení různých kapalin apod.. Slouží výhradně k odměřování objemů kapalin při dané teplotě. Z důvodů lepšího odečítání objemu kapalin jsou zhotoveny z průzračnějšího sodno-draselno-vápenatého skla. To je na rozdíl od borosilikátového (z něho je běžné laboratorní nádobí jako kádinky, baňky apod.) tepelně méně stálé a zahřátím roztoku v takovéto nádobě může dojít k její trvalé deformaci.

Objem kapaliny ve všech odměrných nádobách odečítáme z polohy spodní části menisku, přičemž je nutno dodržet zásadu, že měrnou nádobu máme ve svislé poloze a meniskus ve výši očí. Nyní si velice stručně popíšeme základní typy odměrných nádob.

Odměrný válec (obr.4.11a) - slouží pouze k přibližnému odměřování objemu kapaliny. Přesnost odměřování v nich závisí i na celkovém objemu válce. Nejmenší odměrné válečky o objemu 10 ml mají stupnici po 0.1 ml, velké např. 1 l odměrné válce po 10 ml.



Obr.4.II. Nádoby na odměřování objemu kapalin

Pipety - jsou buď dělené nebo kalibrované přesně na určitý objem (obr.4.IIb). Kapalina se do pipety buď nasává s použitím balónku (odměřování žiravin) nebo se ústy nasává vzduch z pipety tak dlouho, až hladina kapaliny vystoupí nad značku. Po té se horní konec pipety ucpe ukazováčkem a zvolna se odpustí tolik kapaliny, aby při svislé poloze pipety byl spodní okraj menisku právě na značce. Kapalinu z pipety necháváme zvolna vytékat do připravené nádoby. Nikdy ji nevyfukujeme, je kalibrována na objem volně vyteklé kapaliny. Poté vyčkáme několik sekund a poslední kapku otřeme o stěnu nádoby.

V současné době stále více pronikají do chemických laboratoří i automatické pipety, založené na odměřování malých objemů na základě definovaného pohybu pístu v přesně broušené trubici (poznámka: drží se v dlani a odměřování objemu se děje pohybem palce - neplést se skleněnou pipetou!)

Byrety - slouží k odměřování různých malých objemů (např. při titracích). Jsou opatřeny dělenou stupnicí a ve spodní části výtokovým kohoutem (obr.4.IIc). Vypuštěný objem se opět určí z polohy menisku.

Odměrné baňky - mají zpravidla hruškovitý tvar a úzké hrdlo opatřené ryskou (obr.4.IId). Slouží k přípravě přesného objemu roztoku při dané teplotě.

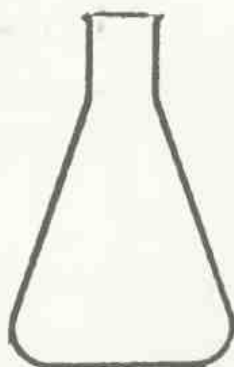
4.2.5. Vlastní příprava roztoků

Způsob přípravy roztoků o dané koncentraci vždy záleží na tom, pro jaké účely má roztok sloužit a v jakém skupenském stavu je rozpouštěná látka. Nejčastěji se jedná o rozpouštění tuhé látky v kapalině (rozpuštědlo), resp. kapaliny v kapalině (např. ředění kyselin apod.). Ostatní kombinace rozpouštěná látka - rozpouštědlo (s + s, g + l apod.) jsou méně běžné a nebudeme se s nimi v této kapitole zabývat.

4.2.5.1. Rozpouštění tuhé látky v kapalině

Pro běžné práce v laboratoři postačí odvážit chemikálie na předvážkách a potřebné objemy vody, resp. jiného rozpouštědla odměřit ve skleněném válci. V analytické laboratoři je nutno při přípravě odměrných roztoků pracovat přesněji - k navážce složek je nutno použít přesnější analytické váhy, roztoky připravovat v přesně ocejchovaných odměrných baňkách apod.. V tomto případě rozpustíme látku v menším podílu rozpouštědla např. v kádince nebo Erlenmayerově baňce (obr.4.III.), případně mírně zahřejeme. Po úplném rozpouštění látky a zchladnutí převedeme vzniklý roztok kvantitativně do odměrné baňky a doplníme po rysku.

Rychlost rozpouštění většiny látek v daném rozpouštědle lze výrazně zvýšit zahřátím. Je to důsledek toho, že molekuly rozpouštědla se za vyšší teploty pohybují rychleji a přichází tak častěji do styku s povrchem rozpouštěné látky. Rovněž i rozpouštěné ionty, resp. molekuly se za zvýšené teploty rychleji odvádějí z povrchu tuhé látky. Tomu rovněž výrazně napomáhá míchání roztoku. Rozpouštění se tak dále urychlí, neboť obecně platí, že látka se lépe rozpouští v čistém rozpouštědle, než ve svém roztoku. Bez míchání je právě v blízkosti povrchu rozpouštěné látky vysoká koncentrace roztoku. Rychlost rozpouštění vzroste též rozmělněním tuhé látky před jejím rozpouštěním, neboť rozmělněním zvyšujeme velikost stykových ploch rozpouštěné látky a rozpouštědla.



Obr.4.III. Erlenmeyerova baňka

Při použití technických chemikálií se může stát, že obsahují menší či větší množství nerozpustných příměsí. V takovém případě je nutno takovéto mechanické nečistoty odstranit z roztoku filtrací (viz kapitola 5.). Pokud je látka znečištěna příměsí, která se v daném rozpouštědle též rozpouští, je někdy možno tuto příměs chemicky převést na jinou sloučeninu, která je v použitém rozpouštědle (v našich laboratořích nejčastěji H_2O) nerozpustná a opět ji oddělit filtrací.

4.2.5.2. Příprava roztoků míšením kapalin

Nejčastějším případem přípravy roztoků míšením dvou kapalin v laboratoři je ředění roztoku čistým rozpouštědlem. Zde si uvedeme pouze nejběžnější případ přípravy roztoků míšením kapalin a sice ředění kyselin nebo zásad vodou.

Z hlediska bezpečnosti je nutné si uvědomit, že ředění kyseliny nebo zásady vodou je exotermní děj, tj. dochází při něm k uvolňování tepla. Při nesprávném postupu může dojít k místnímu přehřátí roztoku do takové míry, že roztok může z nádoby vystříknout a může dojít k poleptání pracovníka. Je proto nutné si pamatovat jednoduché pravidlo, že při ředění kyseliny (zásady) vodou přidáváme za míchání kyselinu (zásadu) do vody, nikoliv obráceně. Dodržíme-li toto pravidlo, pak postupným přidáváním kyseliny (zásady) zvolna vzrůstá koncentrace roztoku kyseliny (zásady), teplo se vyvíjí zvolna a zmíněné vystříknutí roztoku z nádoby nehrozí.

Z hlediska přípravy správného objemu naředěné kapaliny je nutné si uvědomit, že mísím-li dva roztoky o různé hustotě, pak neplatí pravidlo prostého sčítání objemů kapalin. To znamená, že např. naředěním 100 ml konc. 96% H_2SO_4 ($\rho = 1.834 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) se stejným objemem vody ($\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) nezískám 200 ml 48% roztoku. Takto připravený roztok bude mít koncentraci 62% a jeho objem bude v důsledku objemové kontrakce pouze 186 ml. Řešení tohoto příkladu, stejně jako všech příkladů na směšování kapalin je opět založeno na zákonu zachování hmotnosti, vyjádřeného tzv. směšovací rovnicí se kterou se podrobně seznámíte ve cvičeních z obecné a anorganické chemie.

4.2.6. Přechovávání roztoků

Roztoky zásadně přechováváme v označených uzavřených lahvích. Kromě údaje o obsahu lahve je nutné na štítek uvést i jeho koncentraci. V případě, že roztok bude používán nepravidelně po delší dobu je vhodné uvést i datum přípravy, neboť některé roztoky mohou podléhat při dlouhodobém skladováním rozkladným reakcím, nebo reagovat např. s některou frakcí vzduchu. I z tohoto důvodu je vhodné používat lahve s úzkým hrdlem. Lahve se obvykle uzavírají skleněnými zabroušenými zátkami. Pozor, tyto ale nelze použít pro uzavření lahví, v kterých jsou přechovávány koncentrované roztoky alkálií. Dojde-li např. při odlévání části obsahu baňky k potřísnění zábrusu alkálií, pak zátka v zábrusu tzv. "zamrzne". Zbytky koncentrované alkálie naleptávají styčné plochy zábrusu a po odpaření vody ztvrdnou a brání vyjmutí zátky. Pro alkalické roztoky je proto nutno použít pryžové zátky nebo zátky z umělé hmoty.

Roztoky nebezpečných látek (kyseliny, zásady, hořlaviny apod.) plníme pouze do cca tří čtvrtin objemu lahve, aby se roztok dal bezpečně z lahve vylévat.

Roztoky jedů musí nést příslušné označení, nejlépe jedovou nálepkou. Obdobně i roztoky žiravin a hořavin je nutno označit příslušnou nálepkou.

Roztoky na světle nestálých sloučenin, jako např. AgNO_3 , HgCl_2 apod. přechováváme v hnědých lahvích.

Roztoky silně těkavých látek (Br_2 , řada organických rozpouštědel) přechováváme v lahvích s dvojným zabroušeným uzávěrem.

4.3. Úkoly a příklady

4.3.1. Určení vzorce hydrátu soli

Jednou z nejběžněji dostupných sloučenin mědi je tzv. modrá skalice, což je triviální název $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. V této práci si ověříme správnost uvedeného vzorce.

Na předvážkách zvážíme hmotnost čistého, suchého porcelánového kelímku a poté do něho odvážíme 3 gramy rozetřeného $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (navážka m_1). Kelímek usadíme do trianglu a zvolna zahříváme nad kahanem. Zahřívání ukončíme po úplném odstranění H_2O z hydrátu. To se projeví změnou barvy krystalků síranu měďnatého z modré na bílou barvu. Kelímek necháme zcela vychladnout (pozor nepokládat horký kelímek na dlaždičky pracovního stolu, resp. jinou chladnou podložku, nebo kelímek praskne). Poté opět zvážíme hmotnost jeho obsahu m_2 , který odpovídá hmotnosti bezvodého CuSO_4 obsaženého v navážce. Rozdíl hmotností $m_1 - m_2$ udává hmotnost záhřevem uvolněné krystalické vody.

Vzorec $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v sobě nese informaci, že na 1 mol CuSO_4 připadá 5 molů H_2O . Pokud jsme vážili a pracovali přesně měl by poměr zlomku

$$\frac{m_2}{M_r(\text{CuSO}_4)} : \frac{m_1 - m_2}{M_r(\text{H}_2\text{O})}$$

být přibližně roven 5.

Po zvážení bezvodého CuSO_4 převedeme tuto sůl zpět na krystalickou tak, že ze stříčky kápneme na CuSO_4 několik kapek destilované vody. Obsah kelímku zpět zmodrá.

Kvantitativní úlohy z termochemie budeme probírat v kapitole 13., nicméně již na tomto místě můžeme učinit jedno kvalitativní pozorování tepelného zabarvení reakcí. Jelikož k dehydrataci modré skalice jsme museli tuto látku zahřívát (endotermní reakce) musí opačný děj - hydratace - být dějem exotermním. O správnosti tohoto zákona se můžeme přesvědčit dotykem na dno kelímku po smočení CuSO_4 kapkami H_2O - teplota kelímku mimě vzrostla nebo sledováním teploty při opatrném míchání obsahu kelímku teploměrem po přidavku vody.

4.3.2. Stanovení koordinačního čísla komplexní sloučeniny

Vedle jednoduchých sloučenin prvního řádu (např. H_2O , SO_2 apod.) existují i sloučeniny vyššího řádu kam patří podvojně soli, smíšené soli a též komplexní sloučeniny. V molekulách nebo iontech komplexních sloučenin jsou k centrálnímu atomu vázány (koordinovány) další atomy nebo atomové skupiny (tzv. ligandy) v počtu, který převyšuje oxidační číslo centrálního atomu. Jedná-li se o tzv. jednovalné ligandy (molekuly CO , H_2O , NH_3 apod.) je počet ligandů roven tzv. koordinačnímu číslu. Úlohy na přípravu některých komplexů budete provádět v letním semestru. Řada komplexů je termicky více či méně nestabilní. Této jejich vlastnosti můžeme v rámci této kapitoly využít ke stanovení koordinačního čísla amminkomplexu chloridu nikelnatého pouhým vážením navážky vzorku komplexu (m_1) a NiCl_2 (m_2), který vznikne jeho tepelným rozkladem.

Na předvážkách zvážíme hmotnost čistého, suchého porcelánového kelímku a poté do něho odvážíme 2 gramy amminkomplexu chloridu nikelnatého. Kelímek usadíme do trianglu a zvolna zahříváme v digestoři nad kahanem. Dešolvatace (odstranění amoniaku) je zpočátku provázeno výraznou změnou barvy. Termický rozklad je zcela ukončen ve chvíli, kdy se přestane zcela uvolňovat amoniak (sledujeme navlhčeným indikátorovým papírkem). Kelímek necháme zcela vychladnout (pozor, nepokládat horký kelímek na dlaždičky pracovního stolu, resp. jinou chladnou podložku, nebo kelímek praskne). Poté opět zvážíme hmotnost jeho obsahu m_2 , který odpovídá hmotnosti NiCl_2 obsaženého v navážce. Rozdíl hmotností $m_1 - m_2$ udává hmotnost záhřevem uvolněného amoniaku. Stanovíme hodnoty zlomků $x = m_2/M_r(\text{NiCl}_2)$ a $y = (m_1 - m_2)/M_r(\text{NH}_3)$ a navzájem je porovnáme. Koordinační číslo centrálního atomu Ni v komplexním kationtu $\text{Ni}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ se určí jako podíl y/x .

4.3.3. Kvantitativní ověření průběhu rozkladné reakce

Dusičnan měďnatý krystaluje z vodných roztoků při teplotě nad 26°C ve formě tmavěmodrých krystalů trihydrátu $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Při zahřívání na vyšší teplotu se tato sloučenina rozkládá na oxid měďnatý, oxidy dusíku (převážně NO_2) a kyslík podle rovnice



Na technických vahách odvážíme asi 0,6 g dusičnanu měďnatého a rozetřeme na jemný prášek v porcelánové třecí misce. Do zváženého porcelánového kelímku vneseme asi 0,5 g rozetřeného preparátu a na analytických vahách zjistíme jeho hmotnost. Kelímek obsahující navážený dusičnan měďnatý postavíme do žhacího trianglu a žiháme mírným plamenem po dobu asi tři minut. Pak pokračujeme v žihání plným plamenem a vzniklý oxid měďnatý vyžiháme do konstantní hmotnosti. Během žihání pozorujeme průběh reakce. Přeneseme pak kelímek do exsikátoru ke zchladnutí. Vychladlý kelímek obsahující černý oxid měďnatý zvážíme opět na analytických vahách. Hmotnost reakcí vzniklého oxidu porovnáme s hmotností teoreticky vypočtenou.

4.3.4. Příprava roztoků solí

Každý student obdrží na začátku laboratoří kartu se zadáním, které může např. vypadat takto:

1. Vypočítejte kolik g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ je třeba na přípravu 100 ml roztoku CuSO_4 o látkové koncentraci 0,1 mol/l. Po schválení výsledku tento roztok připravte.

2. Vypočítejte kolik g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a kolik ml vody je potřeba na přípravu 100 ml 10 % roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o hustotě $1,0703 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Student vypočte potřebná množství chemikálií k jejich přípravě a po schválení vyučujícím připraví do odměrné baňky roztok č. 1 následujícím postupem.

Do kádinky o obsahu 100 ml nalijeme cca o 20-30 ml destilované H_2O méně, než je teoreticky potřebný objem a vneseme po částech jemně rozetřené vypočtené množství příslušné soli, kterou jsme předtím odvážíli s přesností 0,1 g na předvážkách. Roztokem při rozpouštění mícháme skleněnou tyčinkou a podle potřeby zahřejeme mírně na síťce plamenem kahanu. Vzniklý roztok po ochlazení případně zfiltrujeme a pomocí nálevky ho převedeme do odměrné baňky 100 ml a doplníme voďou po rysku.

4.3.5. Příprava zředěných roztoků kyselin a zásad

Každý student obdrží na začátku laboratoří kartu se zadáním, které může např. vypadat takto:

1. Kolika ml H_2O je třeba zředit 20 ml 96 % H_2SO_4 , abychom připravili roztok 40 %? Jaký bude objem připravené kyseliny?

2. Kolik gramů KOH a kolik ml vody je třeba na přípravu 150 ml 15 % roztoku KOH o hustotě $1,125 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$?

Student vypočte potřebná množství chemikálií k jejich přípravě a po schválení vyučujícím připraví roztok č. 1.

Při ředění roztoku kyseliny resp. zásady postupujeme tak, že v suchém válci odměřené množství kyseliny (zásady) přidáváme zvolna za stálého míchání do kádinky s vypočteným objemem vody. Pozor! Nikdy neprovádějte opačně, ani nelijte kyselinu do vody zprúdka. Jak jsme již uvedli, ředění kyselin a zásad je provázeno vývinem značného množství tepla (exotermní děje). Při špatném postupu by mohlo dojít k vystříknutí kapaliny a k Vašemu poleptání!

Pokud se požadovaný roztok připravuje rozpouštěním tuhé látky ve vodě (např. peciček KOH nebo NaOH), přidáváme po malých dávkách tuhou látku za stálého míchání do vypočteného množství vody.

4.4. Kontrolní otázky

- Co je to homí mez váživosti a citlivost vah?
- Jak lze urychlit rychlost rozpouštění tuhé látky?
- Co je to nasycený roztok, lze jeho složení nalézt na křivce rozpustnosti?
- Při ředění kyseliny vodou přidáváme zvolna vodu do kyseliny nebo naopak? Svě tvrzení zdůvodněte.
- Proč se k přechovávání alkalických roztoků nehodí baňky opatřené zabroušenou skleněnou zátkou?
- Který z každé z následujících dvojic roztoků je koncentrovanější:
 - 2 moly/l KOH nebo 34 % roztok KOH
 - roztok H_2SO_4 o $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nebo $w_A = 0,05$
 - roztok KNO_3 o $x_A = 0,2$ nebo o $w_A = 0,2$
 - roztok NaOH o $m = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ nebo $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$?
- Jaké množství dané chemikálie a jaké množství H_2O je třeba na přípravu:
 - 300 ml 5% roztoku KOH
 - 500 ml 0,3 mol/l NaNO_3
 - 150 ml roztoku KCl s hmotnostním zlomkem $w_A = 0,22$
 - 800 ml 0,5 molárního roztoku CuSO_4 ?
- Vypočítejte molární koncentraci:
 - 20%ního roztoku Na_2SO_4 , je-li jeho $h = 1,1915 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 - 6%ního roztoku KCl, je-li jeho $h = 1,0369 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 - 30%ního roztoku H_3PO_4 , je-li jeho $h = 1,1805 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 - 14%ního roztoku HNO_3 , je-li jeho $h = 1,0781 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

5. Filtrace

Pod pojmem filtrace rozumíme nejčastěji oddělování pevné fáze od kapalné, a sice s použitím filtrační přepážky umožňující průchod pouze kapalné fáze. Mluvíme pak o filtraci kapalin. Zbavujeme ji kapalinu mechanických nečistot nebo izolujeme pevnou látku vzniklou při preparaci, ať již málo rozpustnou sraženinu nebo vyloučené krystaly rozpustné látky.

Pro srovnání je namísto připomenout existenci dalších způsobů dělení pevné a kapalné fáze. Je to jednak dekantace, jednak odstřeďování.

Dekantace spočívá v tom, že suspenzi pevné látky v kapalině necháme potřebnou dobu sedimentovat a pak opatrně slijeme čistou kapalinu od zbývající zahuštěné suspenze. Je zřejmé, že dekantace může být v případě pomalu sedimentujících látek velmi pomalá a oddělení tuhé látky od kapaliny je oproti filtraci značně nedokonalé.

Odstřeďování lze v laboratoři i v průmyslové praxi provést jak bez filtrační přepážky, tak i s ní. Odstřeďování bez přepážky je vlastně výrazně zdokonalená a zrychlená dekantace. Nahrazením gravitačních sil silami odstředivými je sedimentace výrazně časově zkrácena a oddělení pevné fáze od kapalné, kterou často stačí jen opatrně odlít, bývá blízké dokonalosti filtrace. Použití přepážky při odstřeďování přibližuje tuto operaci filtraci ještě více, odstředivé síly opět nahrazují gravitační a dělení je rychlé. Odstřeďování je ovšem přístrojově mnohem náročnější na vybavení než filtrace.

5.1. Způsoby ovlivnění rychlosti filtrace

Při filtraci nás zajímá zejména dokonalost oddělení pevné a kapalné fáze a spolu s tím též rychlost filtrace. Ta je ovlivňována řadou faktorů:

- hustotou - odporem filtrační přepážky
- podílem pevné fáze na celkovém složení směsi, a tím posléze tloušťkou vznikajícího filtračního koláče, která souvisí nepřímo úměrně
- s plochou filtrace
- charakterem filtrované látky a tím i odporem, který vznikající koláč klade průtoku kapalné fáze (srovnejte sraženiny krystalické a voluminózní)
- viskozitou kapalné fáze, která klesá s rostoucí teplotou
- rozdílem tlaků na obou stranách filtru.

Kvalitu filtrační přepážky, filtru, volíme podle chemické agresivity filtrované suspenze. Nejběžnější filtry se zhotovují z neklíženého filtračního papíru. Ten nelze použít, pokud by byl filtrátem rozleptán (konc. roztoky louhu), zoxidován (KMnO_4) nebo zuhelnatěn (konc. H_2SO_4). V takových případech se v laboratorních podmínkách jako filtrační přepážky volí destičky ze slinuté skleněné drti nebo keramiky, kterým říkáme frity.

Hustotu filtrační přepážky (a) volíme podle velikosti filtrovaných částic. Obyčejný filtrační papír má hustotu pórů málo proměnnou; pro analytické účely jsou však dodávány obvykle tři druhy označené barevným přetiskem na krabičkách:

červená (černá) ——— nejřidší
 žlutá (bílá) ————— střední
 modrá ————— nejhustší

Hustotu nevolíme náhodně, ale podle zkušenosti, protože použití zbytečně hustého filtru znamená časovou ztrátu při filtraci. V opačném případě ovšem může jemná sraženina příliš řídkým filtrem procházet.

Frity vyrobené v tuzemsku mají hustotu vyznačenou na skleněné nálevce, do níž jsou vtaveny, stupnicí od S00 a S0, přes S1 do S4: čím vyšší číslo, tím vyšší hustota. Voluminězními sraženinami se ovšem husté frity velmi snadno ucpávají. Pro nejběžnější práce vystačíme s fritami hustoty S2 a S3.

S ohledem na množství filtrované suspenze a obsah pevné fáze v ní (b,c) velmi pečlivě volíme velikost filtru i filtrační nálevky, do níž se umísťuje, a to tak, aby filtr nebyl pevnou fází naplněn více než z jedné třetiny nebo nejvýše poloviny. Vyšší míra naplnění filtru nejen zvyšuje tloušťku filtračního koláče, a tím výrazně zpomaluje filtraci, ale znemožňuje dostatečně kvalitní promytí odfiltrované látky, jak bude v dalším ještě upřesněno. Naproti tomu volba co do plochy neúměrně rozměrného filtru při malém množství odfiltrované pevné fáze znamená často její rozptýlení po povrchu filtru a obtíže a ztráty při jejím snímání.

Horké roztoky i suspenze se obvykle filtrují lépe a hlavně rychleji než roztoky a suspenze studené. Jak již bylo naznačeno (e), souvisí to s nižší viskozitou kapalin při vyšších teplotách. Kromě toho však při vyšších teplotách řada původně amorfních, voluminězních sraženin krystalicky zhrubne, případně alespoň zvětší zmo (d) a stane se lépe filtrovatelnou tím, že filtrační koláč neklade průtoku kapaliny tak velký odpor.

Velmi zásadním faktorem vlivu na rychlost filtrace je rozdíl tlaků na obou stranách filtru (f). Při filtraci za normálního tlaku je jedinou hnací silou průtoku kapaliny filtrační přepážkou a filtračním koláčem gravitace. Proto je tato filtrace bez dalších opatření často velmi pomalá. Ve filtračním koláči zbývá po filtraci často hodně matečného louhu poutaného přilnavostí k pevné látce. Při běžném časovém stresu v laboratorních cvičeních je

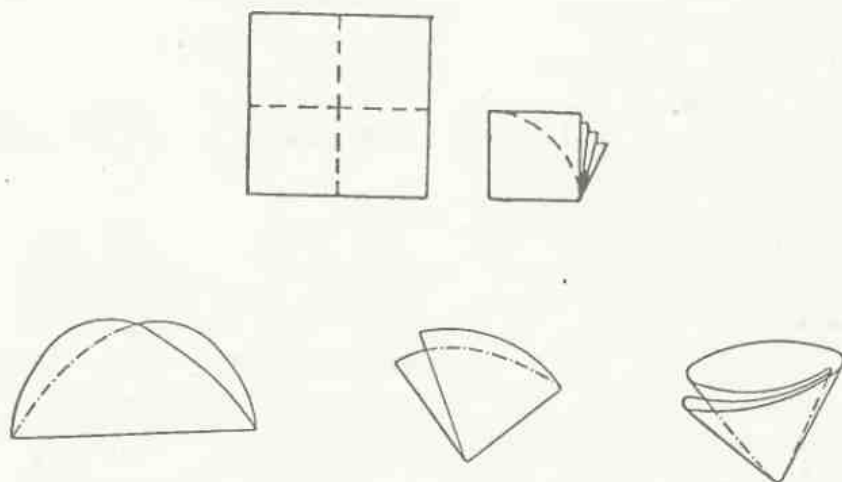
filtrace za normálního tlaku většinou použitelná jen pro analytické účely a pro odstraňování mechanických nečistot z výchozích roztoků reakčních komponent.

Významné urychlení přináší filtrace za sníženého tlaku. Tlak snižujeme v prostoru pod filtrem. O způsobech získávání vakua pro tento účel bude pojednáno v další subkapitole. Tlak pod filtrační přepážkou však nelze snižovat libovolně. Rozhoduje o tom nejen výkonnost vakuové pumpy, ale zejména tenze par kapaliny, která představuje hlavní složku filtrátu. Pokud tlak poklesne až na úroveň této tenze par, která je strmou exponenciální funkcí teploty, začne kapalina vřít. Filtrujeme-li horký nasycený roztok látky v relativně nízkovroucím rozpouštědle, dojde v důsledku varu k jeho ochlazení, snížení rozpustnosti látky, případně i vyloučení rozpuštěné látky, a to nejen ve filtrátu, ale i v pórech filtrační přepážky, která se tak může dokonale ucpat.

V technické praxi se v podobných případech používá filtrace za zvýšeného tlaku, potřebný přetlak se zjedná v prostoru nad filtrační přepážkou při dodržení potřebných konstrukčních a bezpečnostních opatření. Laboratorní aparatury z běžných součástek na přetlak nebývají uzpůsobeny.

5.2. Základní pomůcky a aparaturní uspořádání pro filtraci

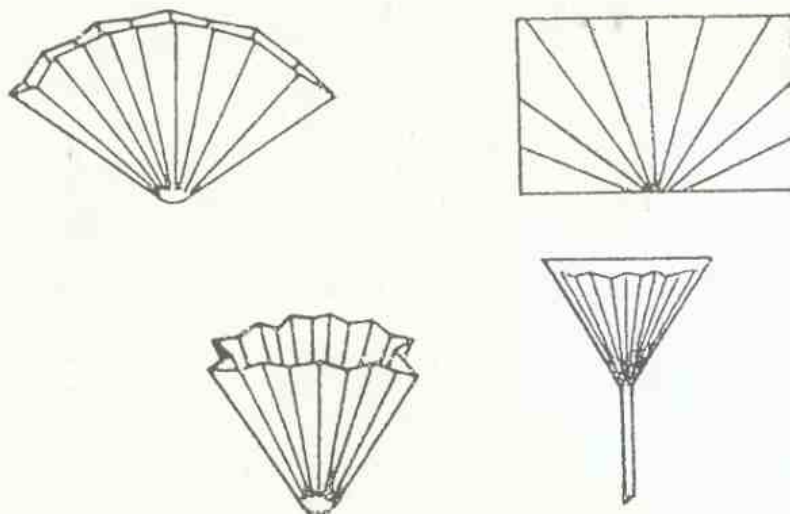
Elementární pomůckou při filtraci za normálního tlaku je skleněná filtrační nálevka, do níž se vkládá vhodně složený filtr z filtračního papíru. Filtr se zhotoví ze čtverce filtračního papíru, který se složí přehybem v polovině stran na čtyři čtvrtky a okraje složeného papíru odstříháme tak, aby zbyla kruhová výseč. Velikost výseče volíme takovou, aby po vložení do nálevky sahala zhruba 1 cm pod její okraj. Rozevřením takto zastříženého papíru získáme kuželovitý filtr z jedné strany jednoduchý, z druhé strany trojitý, vhodný k zasazení do filtrační nálevky, (obr.5/I). Před filtrací jej zvlhčíme vodou nebo použitým rozpouštědlem.



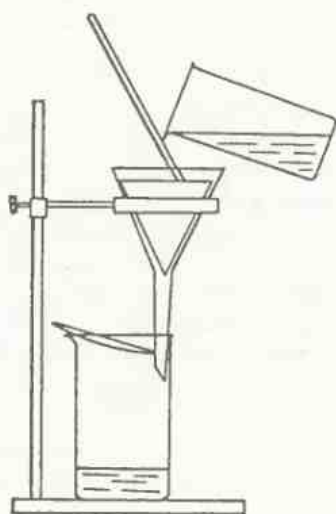
Obr.5/I. Příprava hladkého filtru

Popsaným způsobem připravený tzv. hladký filtr filtruje pouze špičkou, a proto pomalu. Pro urychlení použijeme buď žebrovanou nálevku (preparativní nebo analytickou, která má navíc kapilární stonky; nepřerušovaný sloupec kapaliny ve stonku mímě nasává filtrát) nebo skládaný (francouzský) filtr. Kruhovou výseč hladkého filtru rozložíme na polokruh a překládáme vějířovitě od středu k obvodu střídavě po stranách s postupně zmenšujícími se výseky tak, aby špička filtru byla ostrá. Filtr při skládání nesmí být poškozen na špičce, proto dbáme, aby jednotlivé záhyby papíru byly od sebe nepatrně vzdáleny. Postup skládání a jeho výsledek plyne z obr.5/II. Skládaný filtr se velmi dobře uplatní zejména při filtraci roztoků od mechanických nečistot a malých množství sraženin. Sraženiny se ze skládaného filtru někdy snímají obtížněji než z filtru hladkého.

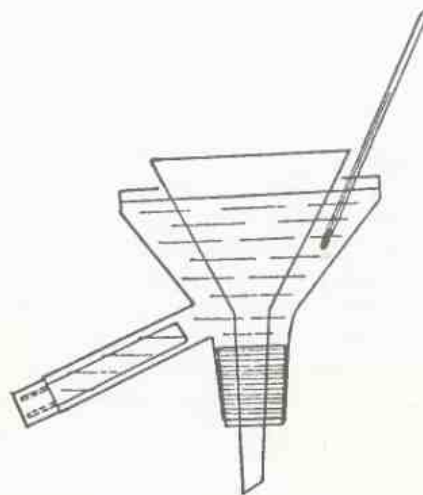
Nálevku s filtrem vkládáme do kruhu upevněného v laboratorním stojanu. Pod nálevku umístíme nádobu k zachycení filtrátu. Základní sestava pro filtraci za normálního tlaku je znázorněna na obr.5/III. Šikmo seříznutý stonk nálevky se má dotýkat stěny nádoby, aby filtrát po ní mohl stékat a nerozstříkaval se. Výšku nálevky volíme podle objemu jimaného filtrátu, zhruba tak, aby špička stonku nálevky byla na dvou třetinách výšky nádoby. Jak hladký tak i skládaný papírový filtr lze vkládat též do nálevky pro filtraci za horka. Jedná se o skleněné nálevky opatřené nejčastěji elektricky vyhříváním pláštěm naplněným obvykle vodou (viz obr. 5/IV). Používáme je zejména pro filtraci horkých koncentrovaných, příp. nasycených roztoků, u nichž by zchladnutí po dobu filtrace způsobilo vyloučení pevné látky, její ztráty, ucpání pórů filtru příp. i stonku nálevky. Roztok naléváme na filtr po tyčince, kterou orientujeme pod vhodným úhlem proti stěně filtru tak, aby proud kapaliny nebo filtrované suspenze směřoval proti trojitě vrstvě hladkého filtru. Filtr plníme nejvýše 10-15 mm pod jeho okraj. Filtrujeme-li suspenzi málo rozpustné látky, snažíme se na filtr oddekantovat čistou kapalinu nad sedimentovanou pevnou látkou. Zabráníme tak předčasnému zanesení pórů filtru a zpomalení filtrace.



Obr. 5/II. Příprava skládaného filtru



Obr.5/III. Základní sestava pro filtraci za normálního tlaku

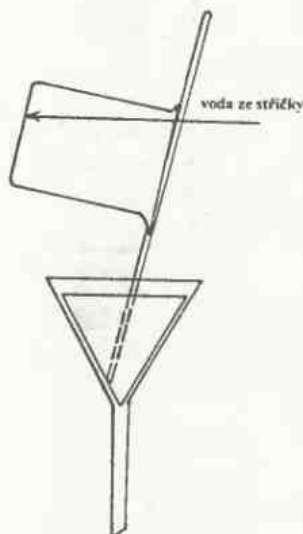


Obr.5/IV: Nálévka pro filtraci za horka

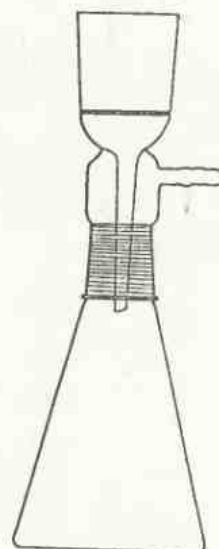
Nakonec rozvíříme sedlinu tyčinkou a suspenzi nalijeme na filtr. Zbytek sedliny vypláchneme z kádinky stříčkou tak, že kádinku uchopíme do levé ruky a ukazovákem přidržíme tyčinku u výlivky (viz obr. 5/V).

Při promývání sraženinu splachujeme opatrným proudem vody ze stříčky z okrajů filtru směrem k jeho špičce. Promýváme několikrát spíše menším množstvím vody a po každé vyčkáme, až předchozí podíl promývací vody projde filtrem. O dokonalosti promytí se můžeme přesvědčit ve vzorcích filtrátu jímaných ve zkumavce. Vhodným činidlem prokážeme nepřítomnost iontu charakteristického pro složení matečného louhu. Někdy stačí posouzení hodnoty pH filtrátu a promývacích vod. Filtr s promytou sraženinou vyjmeme z nálevky a rozložíme. Plochu pokrytou odfiltrovanou látkou překryjeme hodinovým sklem a opatrně obrátíme. Z rubové části filtru pak odsáváme suchými odstřížky filtračního papíru sbalenými do kuličky zbytky promývací kapaliny tak dlouho, dokud odstřížky vlhnou. Pak filtr opatrně sloupneme ze sraženiny na skle jako papír z obtisku. Sraženina zůstane na hodinovém skle. Tento postup podstatně zkrátí sušení pevné látky a zabrání problémům s jejím případným přilnutím k papíru.

Pro filtraci za sníženého tlaku se používá Büchnerových nálevek a skleněných nebo porcelánových frit, které utěsňujeme v hrdle silnostěnné odsávací baňky pryžovými provrtanými zátkami nebo přiměřeně velkými kusy pěnové pryže s otvorem.



Obr.5/V: Vyplachování zbytků sraženiny na filtr



Obr.5/VI. Frita dle Mortona s jímadlem filtrátu

Büchnerovy nálevky jsou porcelánové a jejich dno je jemně, více či méně hustě děrováno. Na dno nálevky se vkládá přiměřeně velký kotouč filtračního papíru pečlivě ustřížený tak, aby pokrýval celé dno, zakrýval všechny otvory, ale nezahýbal podél stěn nálevky vzhůru. Vznikaly by vzduchové kanálky, jimiž by se do filtrátu mohla dostat část pevné látky. Po vložení do Büchnerovy nálevky zvlhčíme kotouč filtračního papíru vodou, srovnáme na dně a krátce přisajeme použitím vakua. Při filtraci je někdy výhodné nejprve nalít na filtr suspenzi filtrované látky a po krátké době sedimentace teprve aplikovat vakuum. Na filtru sedimentují nejprve hrubší částice a je tak menší riziko zhoršení průchodnosti filtru. Je-li v průběhu filtrace třeba přerušit odsávání, provede se to tak, že se sejme hadice spojující odsávací baňku s vývěvou, a to i v případě, že je vývěva připojena přes pojistku; teprve potom se zastaví vývěva. Při jiném pořadí úkonů hrozí zředění filtrátu vodou z vodní vývěvy, jeho znečištění a někdy i hydrolytická reakce, likvidující některý z rozpuštěných produktů ve filtrátu. Promývání filtračního koláče na Büchnerově nálevce provádíme obezřetně; látku nelze s promývací kapalinou dobře rozmíchat, neboť by hrozilo poškození či shmutí papírového filtru. Každou dávku promývací kapaliny důkladně odsáváme. V závěru filtrace dochází po zahuštění filtračního koláče k jeho rozpraskání a vzduch pak prochází vzniklými puklinami. Důkladněji se zbavíme matečného louhu a promývacích kapalin vymačkáním filtračního koláče obrácenou skleněnou zátkou za současného odsávání; zátkou zahlazujeme pukliny vznikající v koláči. Po promytí a důkladném odsátí sejmeme Büchnerovu nálevku z odsávací baňky a přiklopíme miskou vhodných rozměrů. Po obrácení lehce foukneme do očištěného stonku nálevky kanálkem z dlaně a prstů a uvolníme tak filtrační koláč i s filtrem, který posléze z koláče sloupneme a podle potřeby dočistíme špachtlí.

Postup filtrace za sníženého tlaku při použití skleněných nebo keramických frit je obdobný s tím rozdílem, že při promývání nehrozí riziko poškození filtrační přepážky. Odfiltrovanou sraženinu lze postupně několikrát při přerušování odsávání rozmíchat s přiměřenou dávkou vody nebo jiné promývací kapaliny a poté důkladně odsát. Frity menších rozměrů se dodávají též v zábrusovém provedení s Erlenmeyerovými baňkami s opačným zábrusem, které slouží jako jímadla filtrátu. Označují se jako frity dle Mortona (obr. 5/VI).

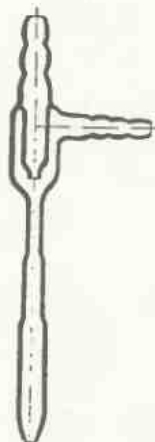
Před použitím frit je nutné rozvážit, jakým způsobem je po použití budeme čistit, zejména v čem je filtrovaná pevná látka rozpustná. Čištění frit je potřeba provést co nejdříve po jejich použití, a to prosáváním roztoků činidel (nejlépe za tepla), v nichž je látka usazená v pórech frity rozpustná. Nakonec fritu promyjeme destilovanou vodou a vysušíme.

5.3. Vakuum v laboratoři (I.)

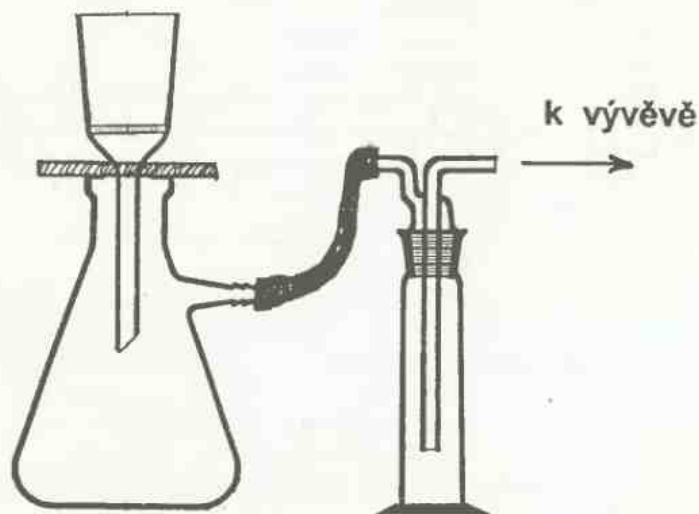
Snížení tlaku v prostoru pod filtrační přepážkou při filtraci za sníženého tlaku dosahujeme vývěvami. Zvýšení rychlosti filtrace je úměrné rozdílu tlaků nad a pod přepážkou, není tedy nezbytné vyžadovat v prostoru pod přepážkou dosažení tlaků mimořádně nízkých. K tomu účelu vyhoví konstrukčně jednoduchá a provozně i cenově dostupná vodní vývěva (obr. 5/VI).

Funkčním místem vodní vývěvy je zúžená tryska směřující do odtokové trubice větší světlosti. Uplatňuje se fyzikální princip, který lze lapidárně shrnout konstatováním, že v místě zhuštěných proudnic nastává podtlak. Tím je nasáván vzduch z okolí. Při dobré konstrukci vodní vývěvy lze docílit v evakuované části prostoru tlaků, které se blíží tenzi páry použité vody z vodovodu při dané teplotě, tedy zhruba okolo 1,3 kPa (10-15 mm rtuťového sloupce).

Zařízení k dosahování nižších tlaků budou popsána v kapitole 8., věnované sublimaci. Vývěvu a filtrát je třeba vzájemně při filtraci oddělit vhodnou pojistkou. V jednoduchém případě může jako pojistka posloužit prázdná plynová promývačka, obráceně zapojená. Běžná sestava pro filtraci za sníženého tlaku je znázorněna na obr. 5/VIII. V průběhu odsávání nenecháváme aparaturu bez dozoru.



Obr.5/VII: Vodní vývěva



Obr. 5/VIII: Základní sestava pro filtraci za sníženého tlaku

5.4. ÚLOHY

5.4.1. Příprava málo rozpustných uhličitánů

Jak již bylo uvedeno v subkapitole věnované pravidlům rozpustnosti anorganických sloučenin, uhličitany patří mezi látky většinou nerozpustné. Vícemocné ionty kovů se srážejí iontem uhličitánovým za vzniku málo rozpustných uhličitánů. Podle podmínek srážení, nejčastěji v důsledku hydrolyzy aniontu uhličitánového, vznikají často též bázičké uhličitany, jako např. dobře definovaný $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. V jiných případech vznikají produkty proměnného složení (běloba olovnatá - $\text{PbCO}_3 \cdot x\text{Pb}(\text{OH})_2$). Tvorbě bázičkých uhličitánů lze zabránit srážením v méně alkalickém prostředí, např. použitím roztoku uhličitanu amonného, směsi uhličitanu a hydrogenuhličitanu nebo konečně použitím roztoku hydrogenuhličitanu jako srážedla:



Tak např. při použití hořečnatých iontů se vylučuje MgCO_3 až po zahřátí reakční směsi nad 60°C . Při srážení roztokem Na_2CO_3 by vznikal $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, běžně dodávaný a dříve označovaný jako „magnesia alba“.

Obecný postup

Každý student obdrží kartu se zadáním příkladu. Vypočítá zadané úkoly, nechá si výsledky zkontrolovat vyučujícím a teprve potom začne připravovat zadanou látku. Rychlost a správnost výpočtů se klasifikuje. Připravují se následující látky: BaCO_3 , ZnCO_3 , CaCO_3 , PbCO_3 , MgCO_3 a $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Zadané množství soli příslušného kovu (chlorid, síran nebo dusičnan) se rozpustí v destilované vodě za laboratorní teploty na 5 % roztok a za míchání se po kapkách sráží vypočteným množstvím srážedla (Na_2CO_3 ev. NaHCO_3), rozpuštěným v destilované vodě na 8 % roztok. Srážedlo se použije v 10 % nadbytku vůči teorii, dané stechiometrickou rovnicí. Reakční směs se zahřeje a ještě 30 minut udržuje při teplotě nepřevyšující 80°C (dosáhne se tak lepší filtrovatelnosti sraženiny, která se nepřímo projeví též její rychlou sedimentací). Vyloučená sraženina se čistí dvakrát dekantací, poté se zfiltruje na Büchnerově nálevce, promyje dvakrát destilovanou vodou, ostře odsaje a vysuší v sušárně (BaCO_3 , ZnCO_3 a CaCO_3 při 100°C , PbCO_3 , MgCO_3 a $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ nejvýše při 80°C).

5.5. Otázky a úkoly

1. K čemu slouží filtrace?
2. Jaké další operace mají podobný účel jako filtrace? Čím se od filtrace liší?
3. Jakými opatřeními urychlujeme proces filtrace?
4. Jaké nejběžnější materiály používáme jako filtrační přepážky? Podle čeho je volíme?
5. Podle čeho poznáme hustotu filtračního papíru pro analytické účely? Jak se označuje hustota frit?
6. Nakreslete a popište základní sestavu pro filtraci:
 - a) za laboratorního tlaku,
 - b) za sníženého tlaku.

7. Popište nálevku pro filtraci za horka a uveďte, kdy se s výhodou používá.
8. Jak čistíme použité frity?
9. Popište vodní vývěvu a vysvětlete princip její funkce.
10. Řešte následující typové příklady:
 - A. Srážením 20 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ roztokem Na_2CO_3 o hmotnostním zlomku $w = 0,08$ připravte CaCO_3 . Vypočtete:
 - a) teoretický výtěžek CaCO_3 ,
 - b) spotřebu Na_2CO_3 ,
 - c) objem vody na přípravu roztoku Na_2CO_3 ($w = 0,08$),
 - d) objem vody na přípravu 5 % roztoku CaCl_2 .
 - B. Srážením 10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ roztokem NaHCO_3 o hmotnostním zlomku $w = 0,08$ připravte $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Vypočtete:
 - a) teoretický výtěžek $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$,
 - b) spotřebu NaHCO_3 ,
 - c) objem vody na přípravu roztoku NaHCO_3 ($w = 0,08$),
 - d) objem vody na přípravu roztoku CuSO_4 ($w = 0,05$).
 - C. Srážením roztoku $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ roztokem NaHCO_3 připravte 10 g MgCO_3 . Vypočtete:
 - a) spotřebu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 - b) objem vody na přípravu roztoku MgCl_2 ($w = 0,05$),
 - c) spotřebu NaHCO_3 ,
 - d) objem vody na přípravu roztoku NaHCO_3 ($w = 0,08$).

6. Sušení tuhých látek

Pod pojem sušení zahrnujeme operace, při nichž v širším slova smyslu odstraňujeme menší množství cizí kapaliny nebo jejích par z látek pevných, kapalných nebo plyných. V užším slova smyslu mluvíme o sušení jen jako o odstraňování vody nebo jejích par. Voda, které se sušením zbavujeme, představuje určitý druh nečistoty. Při některých typech použití připravené látky jsou nečistoty značně reaktivní. Sušení je tak vlastně čistící metodou.

V dalším pojednáme o sušení tuhých látek, které představuje většina připravovaných preparátů. O sušení plynů bude pojednáno v kapitole věnované přípravě plynů. Se sušením kapalin se seznámíme v laboratorních cvičeních z chemie organické příp. na specializaci ve vyšších ročnících studia.

6.1. Metody sušení tuhých látek

Volba metody sušení je podmíněna řadou faktorů, zejména však vlastnostmi samotné sušené látky a požadavky na dokonalost příp. rychlost sušení.

Látky na vzduchu stálé, nehygroscopické a nevětrající lze zbavit povrchové vlhkosti rozprostřením na suchém filtračním papíře, pokrytím další vrstvou filtračního papíru a opatrným stlačením. Většina vlhkosti vsákne do použitých filtračních papírů, které můžeme několikrát obměnit. Hovoříme o sušení mezi filtračními papíry. Metoda je použitelná pro krystalické látky neulpívající na papíru. Dосуšení se provádí volně na vzduchu. Sušení na vzduchu je poměrně pomalé a ne vždy dostatečně dokonalé. Lze je urychlit použitím infralampy, která představuje speciální přiměřeně výkonnou žárovku vysílající paprsky zejména v infračervené a viditelné oblasti. Absorpce záření v sušené látce způsobuje její šetmý ohřev, který lze regulovat zejména vzdáleností žárovky od látky. Barevné látky absorbují energii použitého záření ve větší míře, a proto se suší rychleji než látky bezbarvé.

Látky tepelně dostatečně odolné lze sušit v elektricky vyhříváných skřínových sušárnách v nichž lze regulovat teplotu v rozmezí 60 až 220°C. Většina hydratovaných látek se při vyšších teplotách rozkládá, taje v krystalové vodě, oxiduje se, dehydratuje apod., a proto je nelze sušit v sušárnách. Sušenou látku rozprostřeme v tenké vrstvě na dně vhodné nádoby (Petriho miska, krystalizační miska, hodinové sklo aj.) a klademe na děrovanou či mřížkovou lišku v sušárně. Má-li být sušení účinné, otevíráme dvířka vyhřáté sušárny jen na dobu nezbytně nutnou.

Účinnou, šetmou, avšak poměrně pomalou metodou sušení tuhých látek je sušení v exsíkátorech. Nákres běžného Scheiblerova exsíkátoru je na obr.6/I. Na dno exsíkátoru, s výhodou do přiměřeně velké nádoby umožňující snadnější výměnu, se nasype vhodné sušivo, látka pohlcující vlhkost. O sušivech bude podrobněji pojednáno v následující subkapitole. Exsíkátory používáme k dokonalému dosušení látek, které klademe ve vhodné nádobce na děrovanou, nejčastěji porcelánovou přepážku umístěnou ve střední části exsíkátoru. Rychlost i dokonalost sušení se podstatně zvýší, pokud exsíkátor kohoutem ve víku evakuujeme. Po skončení sušení je pak ovšem třeba exsíkátor opět opatrně kohoutem zavzdušnit.

Kombinací účinků použití zvýšené teploty, sníženého tlaku a sušiva pro dokonalost sušení umožňuje trubkový exsíkátor označovaný jako "sušící pistole" nebo lépe Abderhaldenův přístroj. Jeho nákres je na obr.6/II. Sušená látka se rozprostře v zábrusové objemnější zkumavce, která je připojena k baňce se sušivem a kohoutem. Ten umožňuje prostor se sušenou látkou evakuovat. Zkumavka se zasune do pláště, který je ohříván parami vybraného vroucího rozpouštědla (toluen, xylen apod.); páry kondenzují ve zpětném chladiči. Zkumavku se sušenou látkou je rovněž možno zasunout do trubkové elektrické pece odpovídajících rozměrů (viz obr.v kapitole o práci při vyšších teplotách).

Výčet metod sušení tuhých látek doplníme zmínkou o sušení mrazovou sublimací, která je vhodná pro sušení velmi citlivých biologických preparátů. Je založena na nenulové tenzi vodní páry i při teplotách pod bodem tání vody.

6.2. Sušiva

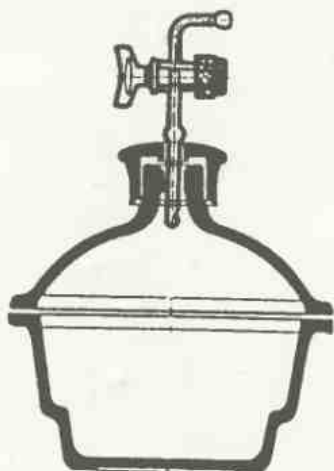
Látky poutající vodu a používané při sušení tuhých látek zejména jako náplň exsíkátorů, lze podle způsobu interakce s poutanou vodou rozdělit do několika skupin:

1. Sušiva působící chemicky:

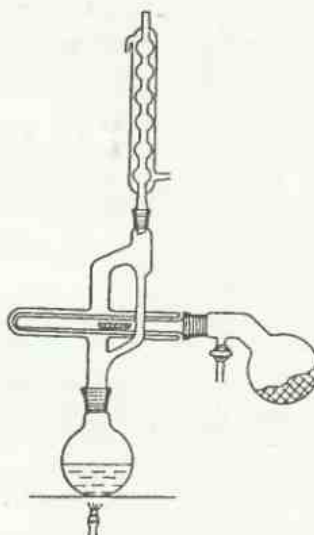
- a) poutají vodu jako vodu hydrátovou; obvykle jsou záhřevem regenerovatelné, např. CaCl_2 , Na_2SO_4 , CaSO_4 , CuSO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ aj.;
- b) reagují s vodou; regenerace obvykle není proveditelná, nebo jen obtížně, např.: P_2O_5 , CaO , BaO ;

2. Sušiva působící fyzikálně chemicky:

- a) poutají vodu adsorpcí příp. chemisorpcí; patří sem zejména silikagel, oxid hlinitý a molekulová síta. Vlhkost je poutána povrchem a póry sušiva a sušivo bývá za zvýšené teploty ev. i za sníženého tlaku regenerovatelné. S ohledem na uvolňování vodní páry za sníženého tlaku nejsou tato sušiva vhodná pro sušení látek za vakua;
- b) tvoří s vodou na povrchu koncentrovaný roztok s velmi nízkou tenzí vodní páry nad vzniklým roztokem, např.: KOH (K_2CO_3).



Obr.6/I: Scheiblerův exsikátor.



Obr.6/II: Abderhaldenův přístroj.

Při volbě sušiva bereme v úvahu jeho dostupnost a cenu, již zmíněnou regenerovatelnost, účinnost, chemické vlastnosti a rovněž chemické vlastnosti sušených látek. Účinnost sušiva závisí na mechanismu poutání vody a její mírou může být zbylá voda v mg na 1 litr vysušeného vzduchu. V následujícím přehledu si všimneme vlastností vybraných sušiv.

P_2O_5 : bílý práškový preparát; do exsikatorů se používá v tenké vrstvě; se vzdušnou vlhkostí se roztéká za vzniku kyselin metafosforečných (cyklo-polyfosforečných); neregenerovatelný; nejúčinnější z kyselých působících sušiv ($2,5 \cdot 10^{-5}$ mg/l vzduchu); nevhodný pro látky zásadité povahy, sulfan, halogenvodíky; v zahraničí se dodává nanesený na nosiči pod názvem SICAPENT® (Merck);

$CaCl_2$: dostupný, levný; pro udržení velkého povrchu se používá drobně kusový (0,3 mg H_2O /l vzduchu); s přibývajícím počtem hydrátových vod účinnost sušení výrazně klesá; regeneruje se tavením; nevhodný pro NH_3 a halogenvodíky;

$Mg(ClO_4)_2$: při dobré regeneraci velmi účinný; nesmí být kontaminován organickými látkami; regeneruje se tavením ev. záhřevem na $250^\circ C$ ve vakuu; dosáhne-li se složení $Mg(ClO_4)_2 \cdot 0,1 H_2O$, pak zbytková voda je $2 \cdot 10^{-4}$ mg/l vzduchu, při $Mg(ClO_4)_2 \cdot 1,5 H_2O$ je $1,5 \cdot 10^{-3}$ mg/l vzduchu.

$CaSO_4$: v zahraničí se dodává granulovaný pod názvem Drierit; inertní, univerzální, levný; regenerace záhřevem na $230^\circ C$ po dobu 3 hodin; (0,07 mg H_2O /l vzduchu);

$CuSO_4$: spíše pro neutrální látky; nepříliš účinný; (1,4 mg H_2O /l vzduchu);

Na_2SO_4 : inertní, levný, málo účinný; (12 mg H_2O /l vzduchu); regeneruje se sušením při $250^\circ C$;

KOH : ne pro látky kyselé povahy nebo rozkládající se působením alkálií; tavený KOH ponechává $2 \cdot 10^{-3}$ mg/l vzduchu; neregeneruje se;

H_2SO_4 konc.: s vodou dává primárně hydrogensíran hydroxonie; nehodí se k sušení látek bázecké povahy (NH_3 , PH_3) a látek, které se snadno oxidují (z plynů HBr , HI , H_2S apod.); suší poměrně intenzivně ($3 \cdot 10^{-3}$ mg H_2O /l vzduchu); neregeneruje se;

silikagel : částečně vysušený a změněný gel kyseliny křemičité; často se připravuje velmi zředěným roztokem $CoCl_2$, po vysušení je potom tmavě modrý, zatímco zvlhlý je růžový; regeneruje se záhřevem v sušárně na teploty $150-180^\circ C$; $2 \cdot 10^{-3}$ mg H_2O /l vzduchu; nelze jím sušit látky poskytující snadno se adsorbující molekuly (jako např. H_2S , NH_3 , HX);

molekulová síta: jedná se o synteticky připravené zeolity, hlinito-křemičitany se speciální strukturou s kubooktaedrickými dutinami; velikost dutin lze ovlivnit složením a podmínkami přípravy; např. NALSIT 4 má dutiny o průměru okolo $4 \cdot 10^{-10}$ m a sorbuje zvláště dobře molekuly vody; regeneruje se záhřevem v trubici na $300-350^\circ C$ při průchodu předsušeného vzduchu; potom suší až na $1 \cdot 10^{-3}$ mg H_2O /l vzduchu (zhruba 1 ppm).

6.3. Úlohy:

6.3.1. Regenerace zvlhlého silikagelu

Do porcelánové nebo skleněné misky odvážíme 100 g použitého, chloridem kobaltnatým preparovaného, zružovělého silikagelu a rozprostřeme po ploše dna misky na co nejtenší vrstvu. Silikagel

sušíme v sušárně 1 hodinu při teplotě 150°C, potom jej promícháme tyčinkou a sušíme dál ještě 1 hodinu. Po vysušení má regenerovaný silikagel tmavě modrou barvu. Přesypeme jej do suché, předem zvážené prachovnice a zvážíme. Z rozdílu hmotností zjistíme obsah vody adsorbované v použitém silikagelu.

6.3.2. Regenerace použitého chloridu vápenatého

100 g kusového částečně hydratovaného chloridu vápenatého zahřejeme v porcelánové nebo čisté železné misce o průměru okolo 15 cm nejprve na síťce plamenem kahanu. Zahřívání chlorid vápenatý nejprve roztaje v krystalové vodě. Misku přidržujeme kelímkovými kleštěmi a obsah promícháváme tyčinkou. Až všechna voda unikne a tavenina ztuhne, odstraníme síťku a obsah misky důkladně přežeháme plamenem kahanu přímo v kruhu nebo na trojnožce. Po částečném vychladnutí nebo po úplném vychladnutí misky s preparátem v exsikátoru odloupneme bezvodý chlorid vápenatý z misky kovovou špachtlí, rozdělíme na přibližně velké kousky a vsypeme do zvážené, dobře uzavíratelné prachovnice. Porovnáme hmotnost výchozího a konečného produktu.

6.4. Otázky a úkoly:

1. Proč látky sušíme?
2. Shrňte metody sušení tuhých látek.
3. Vysvětlete, proč některé látky sušíme na vzduchu, přestože to není metoda dokonalá.
4. Vysvětlete, proč se barevné látky suší infralampou rychleji, než látky bezbarvé.
5. Nakreslete Scheiblerův exsikátor.
6. Nakreslete a vysvětlete funkci Abderhaldenova přístroje.
7. Uveďte možné způsoby poutání vody do sušiv.
8. Čím se preparuje silikagel jako indikátorem zvlhnutí?
9. Sulfan nelze sušit KOH(s), konc. H_2SO_4 ani silikagelem. Vysvětlete proč a doporučte vhodné sušivo.
10. Popište způsob regenerace silikagelu a chloridu vápenatého.

7. Krystalizace, chlazení

V této kapitole nejprve probereme jednu z nejčastěji užívaných čistících i separačních metod - krystalizaci. Jelikož při nejběžněji užívané metodě tzv. rušené krystalizaci je nutné nasycený roztok intenzivně chladit, zařadili jsme do této kapitoly na závěr též pasáž o chlazení v chemické laboratoři.

7.1. Krystalizace

7.1.1. Fyzikální podstata krystalizace

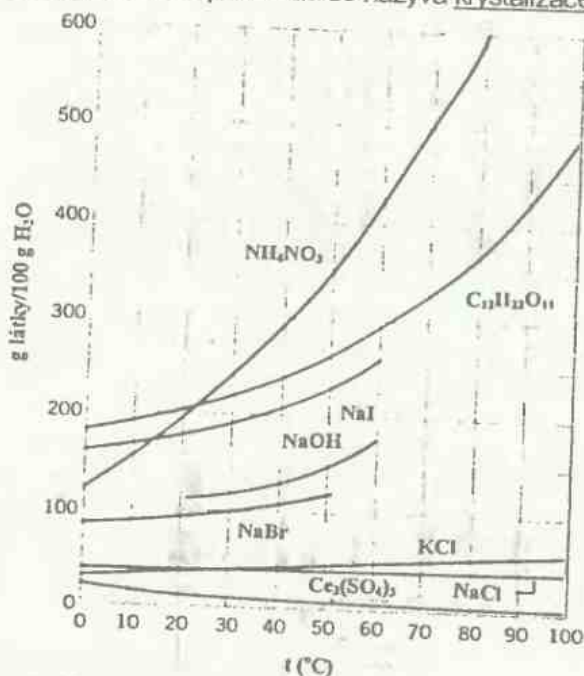
Jednou z nejběžněji užívaných operací přípravy čistých tuhých látek v chemické laboratoři je jejich vylučování z roztoků nebo tavenin ve formě krystalů. Vlastní pochod vylučování krystalů nazýváme krystalizace. Byla-li původně látka již v krystalickém stavu a byla pouze rozpuštěna, aby po vyčištění roztoku byla zpět vykrytalována, mluvíme o tzv. rekrytalizaci.

Podstatou vzniku krystalů při vylučování tuhé látky z jejího roztoku je skutečnost, že rozpuštěné částice stejnorodé látky na sebe navzájem působí přitažlivými silami, které způsobují, že při fázové přeměně látky z kapaliny v tuhou látku se atomy, ionty nebo molekuly látky seskupují do přesně definovaných prostorových mřížek. Tvar krystalů je proto omezen rovnými plochami a hranami a je specifický pro danou látku, resp. její danou modifikaci. Krystaly se vylučují z tzv. nasyceného roztoku dané látky (někdy též mluvíme o roztoku zahuštěném na krystalizační stupeň). Rozumí se jím roztok o takové koncentraci, že je veškerá látka při dané teplotě ještě právě rozpuštěna. Koncentrace nasyceného roztoku se přitom běžně udává v gramech látky, které se rozpustí ve 100g rozpouštědla. Teplotní závislost koncentrace nasyceného roztoku dané látky se nazývá křivka rozpustnosti. Pro několik běžných sloučenin jsou křivky rozpustnosti uvedeny na obr.7.1.

Vlastní proces vylučování krystalů z nasyceného roztoku lze iniciovat několika způsoby. Nejběžnějším je snížení rozpustnosti látky ochlazením roztoku nasyceného při určité teplotě na teplotu nižší. Prakticky pro všechny látky platí empiricky nalezené pravidlo, že s klesající teplotou klesá i jejich rozpustnost. Krystalizaci vyvolanou ochlazením nasyceného roztoku si budeme ilustrovat na příkladu NH_4NO_3 . Při teplotě 70°C se podle obr.7.1. ve 100 g H_2O rozpustí 500 g NH_4NO_3 za vzniku 600 g nasyceného roztoku. Pro jednoduchost výpočtu předpokládejme, že jsme připravili právě 600 g roztoku nasyceného při 70°C . Pokud tento roztok ochladíme na 20°C , pak rozpustnost NH_4NO_3 klesne na pouhých 192 g ve 100 g H_2O . Při ochlazení roztoku na 20°C se nemění množství rozpouštědla (100 g) a v tomto množství vody je na nasycený roztok rozpuštěno právě 192 g NH_4NO_3 (obr. 7.1.). Zbylých 308 gramů NH_4NO_3 (500 g - 192 g) se vyloučí ve formě krystalů.

Podle způsobu provedení rozeznáváme dvě metody krystalizace vyvolané změnou teploty roztoku - krystalizaci volným chladnutím a rušenou krystalizaci, při které je nasycený roztok naopak rychle ochlazen.

Druhou možností jak iniciovat vylučování krystalů z nasyceného roztoku, je snížení množství rozpouštědla přítomného v roztoku při konstantní teplotě. Pokud bychom např. z 292 g nasyceného roztoku NH_4NO_3 při teplotě 20°C (je tvořen 192 g NH_4NO_3 a 100 g H_2O) odpařili 50 g H_2O , pak ve zbylých 50 g H_2O zůstane rozpuštěno na nasycený roztok pouze 96 g NH_4NO_3 a zbylých 96 g se vyloučí ve formě krystalů. Tato metoda založená na odpaření části rozpouštědla se nazývá krystalizace volným odpařováním.



Obr.7.1. Křivky rozpustnosti některých běžných sloučenin.

Poslední, méně častou metodou krystalizace látky z jejího nasyceného roztoku je krystalizace změnou složení rozpouštědla. Metoda je založena na rozdílné rozpustnosti látek v různých polárních rozpouštědlech. Krystalizace se vyvolá přidáním vhodného rozpouštědla do nasyceného roztoku látky v jiném rozpouštědle, nebo odpařením těkavějšího rozpouštědla z nasyceného roztoku látky ve směsi rozpouštědel.

Velikost a počet nově vzniklých krystalů závisí na podmínkách chlazení, resp. odpařování. Čím pozvolnější je chlazení (odpařování), tím větší jsou u dané látky získané krystalky. Jelikož tvorba krystalů je spojena s difuzními jevy v roztoku, je tvar závislý i např. na tom, zda při chlazení nasyceným roztokem mícháme, či nikoliv. Pokud roztokem mícháme, zda je míchání rovnoměrné apod.. Pro získání dobře vyvinutých krystalů je třeba, aby po celou dobu chlazení byl roztok v klidu nebo míchání bylo rovnoměrné. Nepravidelné, intenzivní míchání naopak vede ke vzniku velkého počtu malých krystalizačních zárodků. Vznikající krystaly jsou proto malé, nepříliš vyvinuté, neboť krystaly zpravidla rostou na hranách a rozích rychleji než na plochách.

Z hlediska vlastního provedení a použití probereme jednotlivé metody krystalizace v kapitole 7.1.2.2.

7.1.2. Krystalizace jako čistící metoda

Krystalizace patří mezi základní čistící metody. Postup čištění se skládá vždy ze dvou základních kroků: přípravy nasyceného roztoku a po odstranění nečistot opětné krystalizace čištěné látky. Celý proces nazýváme rekrystalizací. V dalším si probereme hlavní zásady při obou krocích rekrystalizace a uvedeme si vlastní postupy, výhody a nevýhody jednotlivých metod krystalizace.

7.1.2.1. Příprava a čištění nasyceného roztoku

Při přípravě roztoku je důležitá volba vhodného rozpouštědla pro danou látku. Obecně platí, že iontové sloučeniny se rozpouští dobře v polárních rozpouštědlech, látky s kovalentním charakterem vazeb naopak v nepolárních rozpouštědlech. Pokud máme přečistit látku neznámého složení, je vhodné experimentálně odzkoušet rozpustnost látky v běžných rozpouštědlech (začínáme vodou). Při krystalizaci látek s nízkým bodem tání je nutno ale dbát, aby teplota použitého rozpouštědla byla nižší, než je bod tání krystalované látky, aby látka při krystalizaci neroztála.

Čištěnou látku jemně roztřeme v porcelánové misce a rozpustíme za míchání ve vypočteném množství rozpouštědla, případně v jeho mírném přebytku. Přbytek používáme zejména při přípravě roztoků nasycených za zvýšených teplot, kdy již i jen samovolné chladnutí roztoků by vedlo k vylučování krystalů látky již během čištění roztoku. Množství rozpouštědla potřebné na přípravu nasyceného roztoku určíme z údajů o rozpustnosti dané látky při zvolené teplotě v tabulkách. S tímto typem výpočtu se seznámíte na seminárních cvičeních nebo při samostudiu. Pokud tabelární údaje k dispozici nemáme, lze nasycený roztok připravit zkusmo, postupným přidáváním rozpouštědla k rozpouštěné látce za míchání.

Čištění připraveného roztoku spočívá zejména v odstranění mechanických nečistot filtrací. Dále vhodnými chemickými reakcemi převedeme na nerozpustné soli i případně další nečistoty doprovázející v roztoku naši čištěnou látku a ty opět odfiltrujeme. Jiné nečistoty lze vhodnou chemickou reakcí převést na velmi dobře rozpustné látky, které pak nekystalují s čištěnou látkou. Pokud jsme použili větší množství rozpouštědla než odpovídá nasycenému roztoku, provedeme zahuštění na krystalizační stupeň (připravíme nasycený roztok). Takto je roztok připraven k finálnímu kroku - rekrystalizaci vyčištěné látky.

7.1.2.2. Druhy krystalizace

Poté co jsme připravili nasycený roztok, je třeba rozpouštěnou látku přimět snížením teploty nasyceného roztoku, odpařením části rozpouštědla nebo změnou složení rozpouštědla k opětnému vykrystalizování.

Volba vlastní metody krystalizace závisí jednak na požadavcích na čistotu a velikost získaných krystalů, ale především na strmosti křivky rozpustnosti (obr.7.1.).

7.1.2.2.1. Krystalizace volným odpařováním

Tato metoda je založena na pozvolném odpařování rozpouštědla z nasyceného roztoku čištěné látky při konstantní teplotě. Je proto vhodné pro čištění látek, jejichž rozpustnost s teplotou se mění málo nebo je již za laboratorní teploty příliš vysoká.

Vlastní postup je velice jednoduchý. Připravíme nasycený roztok při laboratorní teplotě, přefiltrujeme ho a necháme zvolna odpařovat. Abychom zabránili kontaminaci nasyceného roztoku prachovými částicemi, zakrývá se krystalizační miska např. filtračním papírem opatřeným malými otvory.

Je-li to možné, lze tento druh krystalizace usnadnit tzv. očkováním. Rozumí se jím vhození malého krystalku téže látky do připraveného nasyceného roztoku. Ten působí jako krystalizační centrum pro růst krystalů.

Nevýhodou metody je její zdlouhavost, naopak její výhodou je možnost získání velkých, dobře vyvinutých krystalů. Rychlost odpařování lze urychlit umístěním krystalizační misky s nasyceným roztokem látky do exsikatoru s vhodným desolvatačním činidlem (CaCl_2 , P_2O_5 , konc. H_2SO_4) nebo odpařením na vodní

lázni. Při tomto postupu umístíme krystalizační misku s roztokem látky na vodní lázeň. Tento postup se užívá ale vyjimečně.

7.1.2.2.2. Krystalizace volným chladnutím

Hnací silou vylučování krystalů z nasyceného roztoku látky je na rozdíl od předchozí metody postupný pokles rozpustnosti látky v konstantním objemu rozpouštědla v důsledku snižování teploty. Tato metoda je vhodná zejména pro krystalizaci látek, které mají poměrně strmou křivku rozpustnosti, jako např. kamence, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Mohrova sůl, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ apod..

Při čištění touto metodou postupujeme následujícím způsobem. Připravíme roztok čištěné látky, přefiltrujeme ho, zahřejeme na vyšší teplotu a zahustíme na krystalizační stupeň. Poté ho necháme volně chladnout. Výsledkem je získání opět poměrně velkých krystalů. Pokud chceme získat zvláště vyvinuté krystaly, pak nasycený roztok umístíme do termostatu, resp. tepelně izolované nádoby a definovaným způsobem, velmi zvolna snižujeme teplotu. Platí zde obecně velmi jednoduché pravidlo, že čím pomalejší je rychlost chladnutí, tím vyvinutější krystaly získáme.

Některé látky mají tendenci vytvářet přesycené roztoky. Ke krystalizaci lze přimět opět očkováním nebo třením stěny kádinky tyčinkou. Někdy můžeme přesycený roztok přimět ke krystalizaci místním podchlazením vhozením krystalku tuhého oxidu uhličitého. V případě, že by čištěná látka mohla s tuhým CO_2 reagovat (např. octan barmatý) lze místní podchlazení provést i přiložením kousku CO_2 (s) z vnějšku na stěnu kádinky.

Nevýhodou této metody je získání méně čistého produktu, výhodou oproti předchozímu postupu je menší časová náročnost.

7.1.2.2.3. Rušená krystalizace

Tato metoda je stejně jako předchozí založena na rozdílné rozpustnosti některých látek za různých teplot. Při jejím provedení se tedy nemění objem rozpouštědla. Krystaly vznikají díky poklesu rozpustnosti při náhlém snížení teploty nasyceného roztoku. Metoda je vhodná zejména pro látky s velmi rozdílnou rozpustností za studena a za tepla (se strmou křivkou rozpustnosti).

Postup je následující - připravíme roztok čištěné látky, přefiltrujeme ho, zahřejeme na vyšší teplotu a zahustíme na krystalizační stupeň a pak rychle za stálého míchání ochladíme. Za vyšší teploty nasycený roztok se ochlazením stane přesyceným, a proto v celém jeho objemu začne naráz prudce vznikat velké množství krystalizačních center. Výsledkem je, že získáme velký počet navzájem prorostlých a málo vyvinutých krystalků. Tato nevýhoda je značně kompenzována vysokou čistotou získaných krystalků, neboť díky velké rychlosti růstu v sobě malé krystalky neuzavírají (neokludují) část matečného louhu ani v něm rozpouštěné nečistoty.

Ještě lepšího vyčištění látky, ovšem za cenu vyšších ztrát, lze dosáhnout tím, že vědomě nepřipravíme roztok nasycený za zvýšené teploty, ale poněkud zředěnější. Tím po ochlazení zbývá sice více matečného louhu, ale získaný produkt je čistší.

7.1.2.3.4. Krystalizace změnou složení rozpouštědla

Metoda je založena na rozdílné rozpustnosti látek v různě polárních rozpouštědlech. Nejčastěji se postupuje tak, že se ke krystalizaci použije směs dvou mísitelných rozpouštědel, např. voda a etanol. V zásadě lze ale použít i jiné kombinace rozpouštědel. Připravený nasycený roztok se v krystalizační misce umístí do exsíkátoru např. s bezvodým oxidem vápenatým. Ten je schopen na sebe vázat pouze vodu. Tím se směs rozpouštědel obohacuje na etanol, v němž je látka méně rozpustná. Jakmile je překročena rozpustnost látky, začnou se vylučovat krystaly. Vzhledem k pomalému odstraňování vody ze směsi rozpouštědel se získají pěkně vyvinuté krystaly.

V zásadě lze použít i postup, kdy látku rozpustíme za tepla na nasycený roztok v jednom rozpouštědle a pomalým přidáváním druhého snížíme rozpustnost do té míry, že vznikne nasycený roztok a následně se začne vylučovat látka. Získané krystalky jsou drobnější v porovnání s předchozím postupem, potřebná doba je však výrazně kratší.

7.1.2.3. Vykrývání

Bez ohledu na druh použité metody krystalizace je nutné vyloučené krystaly oddělit od matečného louhu. To provádíme odsátím matečného louhu na Büchnerově nálevce nebo fritě. Posledních zbytků matečného louhu zbavíme povrch krystalků opatrným promytím malým množstvím ochlazeného rozpouštědla. Tento proces se nazývá vykrývání. Pokud by jsme ho opomenuli, byly by krystalky po vysušení pokryty práškovitým povlakem. Přílišné promývání by však mohlo mít jiný nepříjemný důsledek - částečné rozpouštění krystalků a tím zmenšení výtěžnosti. V krajním případě by mohlo dojít i k úplnému rozpouštění produktu.

7.1.2.4. Výtěžek krystalizace

Na závěr celé kapitoly o čištění látek jejich rekrystalizací je nutné si uvědomit, že čištění látky touto metodou je vždy spojeno se ztrátou jistého množství krystalované látky, které zůstává rozpuštěno v matečném louhu. Poměr množství vykrystalované látky k výchozímu množství v roztoku se nazývá výtěžek krystalizace. Jeho hodnota závisí nejen na druhu látky, ale též na množství přítomných nečistot a zvolené metodě krystalizace.

7.1.3. Krystalizace jako separační metoda

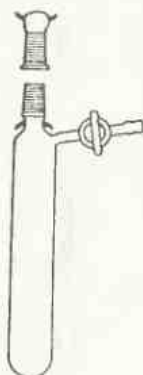
Krystalizace je nejen čistící metodou, ale velice často ji užíváme jako finální krok k separaci chemickou reakcí připravené látky z roztoku.

V tomto případě roztok rovněž zfiltrujeme a poté zahustíme na krystalizační stupeň opatrným odpařováním na síťce nebo na vodní lázni. Na stupeň zahuštění roztoku lze usuzovat z rychlosti tvorby povlaku na povrchu tyčinky vyjmuté ze zahušťovaného roztoku. Pokud se prakticky ihned po vyjmutí skleněné tyčinky vytvoří na jejím povrchu tenký povlak krystalků získávané látky, je zahušťování skončeno. Další odpařování je vysloveně chybné, neboť získaný produkt by měl nižší čistotu.

Podmínkou použití krystalizace k přípravě čisté látky je, že ostatní produkty reakce přítomné v roztoku se liší rozpustností v použitém rozpouštědle. Další podmínkou přípravy čistých krystalů dané látky je, aby s žádnou z ostatních látek přítomných v roztoku nebyla izomorfní, nevytvářela podvojně soli (sloučeniny s vícenásobným kationtem), smíšené krystaly (sloučeniny s vícenásobným aniontem) nebo komplexní sloučeniny.

7.1.4. Přechovávání tuhých látek

Pro dlouhodobé přechovávání tuhých látek platí obdobné zásady jako při skladování roztoků (kapitola 4.2.6.). Tuhé látky nejčastěji přechováváme dlouhodobě v tzv. prachovnicích. Jsou to širokohrdlé skleněné lahve opatřené zabroušenou zátkou. Ty se snadno látkou plní a umožňují i snadné vyjmutí, resp. vysypání přechovávané látky. Zpravidla jsou z bezbarvého skla. Pro přechovávání látek citlivých na světlo se používají prachovnice z hnědého skla. Látky, které se rozkládají vzdušnou vlhkostí nebo snadno se oxidující látky je nutné přechovávat buď v evakuovaných ampulích nebo pod inertem ve speciálních tzv. Schlenkových nádobách (obr.7.II.). Pro krátkodobější skladování látek citlivých na vlhkost lze použít exsikátor, který je možno případně i evakuovat. Pro přechovávání např. alkalických kovů též užívá jejich převrstvení vhodnou bezvodou kapalinou, jako je např. petrolej. Látky leptající sklo musí být uskladňovány v plastových lahvích nebo speciálních skleněných lahvích, které jsou zevnitř potaženy vrstvou plastu nebo alespoň parafínu.



Obr.7.II. Schlenkova nádoba

7.2. Chlazení v chemické laboratoři

Dvě z probraných metod krystalizace - rušená a volným chlazením - jsou založeny na snižování rozpustnosti látek v důsledku ochlazení jejich nasycených roztoků. Velikost, tvar a čistota krystalů získaných krystalizací závisí na intenzitě chlazení a výtěžnost krystalizace je tím vyšší, čím větší je teplotní rozdíl mezi teplotou nasyceného roztoku a teplotou, na kterou je roztok zchlazen. Použití chladicích medií však není v laboratoři omezeno zdaleka pouze na přípravu krystalických látek z jejich nasycených roztoků. Proto si nyní po stručném vysvětlení použití operace chlazení při krystalizaci látek probereme podrobněji možnosti aplikace této operace v chemické laboratoři v širším smyslu.

Vedle samovolného chlazení užívaného při vylučování krystalů metodou volného chlazení se v laboratoři nejčastěji roztoky látek chladí vodou. Tento způsob je běžný při rušené krystalizaci, kdy baňku s nasyceným roztokem vložíme pod tekoucí vodu a obsah baňky přitom krouživým pohybem mísim. Tekoucí voda má běžně teplotu 10 - 15° C a dochází tedy k poměrně rychlému odvodu tepla z roztoku a s ním spojeného vyloučení krystalů.

Chlazení má v laboratoři svůj význam nejen při krystalizaci, ale i při práci se sloučeninami citlivými na teplo, případně při silně exotermních reakcích. V těchto případech mnohdy nevystačíme s chladicí vodní lázní, resp. chlazením pod tekoucí vodou. Velice časté je pak použití ledu ve formě drtě. Použití samotného kusového ledu je nevhodné, neboť v tomto případě led chladí stěny nádoby pouze v místě dotyku. Postupujeme proto tak, že nádobu s chlazenou látkou postavíme do větší nádoby s ledovou drtí a dbáme na to, aby chlazená plocha nádoby byla zatopena ledovou vodou.

Je-li nutné chladit reakční směs na teploty pod 0°C , je nutné použít chladicí směsi. Pro nepříliš hluboké teploty se používají směsi ledu s různými elektrolyty. Ty způsobují rychlé tání ledu. Vzniká tak roztok elektrolytu, jehož bod tání leží hluboko pod bodem tání ledu. Ve vzniklém roztoku elektrolytu taje rychle další podíl ledu. Energie potřebná k fázovému přechodu vody je odebírána z chladicí směsi a způsobuje tak její silné ochlazení. Vlastní chladicí směs připravujeme tak, že střídavě nasypáváme v tenkých vrstvách na jemno nadrcený led a vhodný elektrolyt. Podle druhu použitého elektrolytu (nejčastěji cenově nenáročná sůl NaCl apod.) a vzájemného poměru mísení ledu a elektrolytu lze dosáhnout teplot v širokém rozmezí a to až do teploty téměř -55°C (Tab.7.1.).

Nevýhodou všech chladicích směsí připravených mísením ledové tříště s elektrolytem je skutečnost, že se poměrně rychle spotřebují a rovněž i to, že chceme-li dosáhnout definované teploty, musíme jednotlivé složky poměrně přesně odvažovat (viz Tab 7.1.).

V posledních letech se dosti rozšířilo použití velice účinného a přitom cenově dostupného chladicího média, kterým je tuhý oxid uhličitý, nazývaný triviálně suchý led. Stejně jako normální led je i on špatným vodičem tepla a navíc při jeho užití v podobě kousků je jeho styk se stěnami nádoby nedokonalý. Používá se proto v kombinaci s vhodným nesnadno tuhoucím organickým rozpouštědlem, jako je např. etanol, aceton, éter apod.. V kombinaci s těmito rozpouštědly lze dosáhnout dokonce teplot poněkud nižších, než je teplota sublimace samotného tuhého CO_2 (Tab.7.1.). To lze vysvětlit tím, že sublimující CO_2 s sebou strhává páry rozpouštědla. Toto odpařování části rozpouštědla je opět spojeno s odnímáním tepla z chladicí směsi a ta se tak dále ochlazuje. Při použití silně těkavých rozpouštědel, jako je z rozpouštědel uvedených v Tabulce 7.1. především éter, je nutné dbát zvýšené opatnosti. Éter je hořlavina 1. třídy a jeho páry tvoří při "vhodném" poměru se vzduchem výbušnou směs.

Tabulka 7.1. Složení některých chladicích směsí

| Látka | Díly ledu | Díly soli (sněhu) | Dosažitelná teplota |
|--|-----------|-------------------|-------------------------|
| Na_2CO_3 | 100 | 20 | -2°C |
| KCl | 100 | 30 | -11°C |
| NH_4Cl | 100 | 25 | -15°C |
| NaCl | 100 | 33 | $-21,3^{\circ}\text{C}$ |
| $\text{NaNO}_3+\text{NH}_4\text{NO}_3$ | 100 | 55+52 | $-26,0^{\circ}\text{C}$ |
| $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaNO}_3$ | 100 | 13+38 | -31°C |
| $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 611 | 00 | -39°C |
| $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 70 | 100 | $-54,9^{\circ}\text{C}$ |
| CO_2 (s) | — | — | $-78,8^{\circ}\text{C}$ |
| CO_2 (s)+etanol | — | — | -80°C |
| CO_2 (s)+aceton | — | — | -86°C |
| CO_2 (s)+éter | — | — | -90°C |

Vlastní postup při chlazení na takto nízké teploty je následující. Chlazenou nádobu umístíme opatrně do Dewarovy nádoby, nalijeme do ní např. etanol a zvolna přidáváme kousky CO_2 . Pozor, při styku suchého ledu s rozpouštědlem, jehož teplota je v porovnání s teplotou suchého ledu výrazně vyšší, dojde z počátku k značnému vývinu plynného CO_2 . Po dosažení požadované teploty stačí k jejímu udržování již přidávat jen malá množství CO_2 k tomu, aby se teplota v dobře izolující Dewarově nádobě udržela na požadované teplotě i několik hodin. Vysoká izolační schopnost Dewarovy nádoby je dána její konstrukcí. Je tvořena skleněnou nádobou s dvojitými stěnami, mezi kterými je z důvodu zajištění dobré tepelné izolace vysoké vakuum, vnitřní stěna je navíc postříbřena, aby se zamezilo ztrátám sáláním.

Pro dlouhodobé uchování látek při nízké teplotě se v laboratoři běžně užívají ledničky, mrazničky, mrazicí pulty apod..

7.3. Úkoly a příklady

7.3.1. Rekrystalizace $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

V této práci si každý student samostatně vyzkouší tři z výše uvedených metod čištění látek jejich rekrystalizací - rušenou krystalizací, krystalizací volným chladnutím a volným odpařováním. Poslední metoda - krystalizace změnou složení rozpouštědla - bude použita později jako finální krok při separaci látek z roztoku po jejich chemické přípravě.

Každý student obdrží kartu s příklady na přípravu nasyceného roztoku a stanovení výtěžnosti krystalizace $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, která může vypadat např. takto:

Vypočítejte, kolik ml H_2O je zapotřebí pro přípravu nasyceného roztoku CuSO_4 při 40°C při navázce 25 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Kolik ml H_2O je třeba z tohoto roztoku odpařit, abychom připravili roztok nasycený při 80°C ? Kolik gramů $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se vyloučí ochlazením tohoto roztoku z 80°C na 20°C ?

Student samostatně vypočte příklady a po schválení výsledků vyučujícím připraví nasycený roztok CuSO_4 při 40°C . Tento zfiltruje normálním hladkým filtrem od mechanických nečistot a odpařením zahustí na roztok nasycený při 60 resp. 80°C (podle zadání). Polovinu roztoku odlije do kuželové baňky a provede rušenou krystalizaci, druhou polovinu ponechá v kádince na krystalizaci volným chladnutím. Oba produkty zfiltruje na Büchnerově nálevce a odevzdá (odděleně), spojené filtráty ponechá do příštích laboratoří ke krystalizaci volným odpařováním (krystalizační misku přikryje děrovaným filtračním papírem).

| | | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Rozpustnost $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v g/100 g H_2O : | 20°C | 40°C | 60°C | 80°C |
| | 36.6 | 53.3 | 80.8 | 120.2 |

7.3.2. Rekrystalizace $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

V této práci si obdobně jako v předchozí úloze každý student samostatně vyzkouší rušenou krystalizaci, krystalizaci volným chladnutím a volným odpařováním.

Každý student obdrží kartu s příklady na přípravu nasyceného roztoku a výtěžnosti krystalizace $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, která může vypadat např. takto:

Vypočítejte, z kolika g roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nasyceného při 80°C lze ochlazením na 20°C získat 15 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Kolik ml H_2O musíme odpařit z roztoku nasyceného při 40°C , abychom získali potřebný roztok nasycený při 80°C ? Kolik g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a kolik ml H_2O je třeba na přípravu výchozího nasyceného roztoku při 40°C ?

Samostatně vypočte příklady a po schválení výsledků vyučujícím připraví nasycený roztok $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ při 40°C . Tento zfiltruje normálním hladkým filtrem od mechanických nečistot a odpařením zahustí na roztok nasycený při 60 resp. 80°C . Polovinu roztoku odlije do kuželové baňky a provede rušenou krystalizaci, druhou polovinu ponechá v kádince na krystalizaci volným chladnutím. Oba produkty zfiltruje na Büchnerově nálevce a odevzdá (odděleně), spojené filtráty ponechá do příštích laboratoří na volnou krystalizaci (krystalizační misku přikryje děrovaným filtračním papírem).

| | | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Rozpustnost $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v g/100 g H_2O : | 20°C | 40°C | 60°C | 80°C |
| | 12.0 | 26.2 | 43.0 | 73.0 |

7.3.3. Rekrystalizace $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Každý student obdrží kartu s příklady na přípravu nasyceného roztoku a výtěžnosti krystalizace $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, která může vypadat např. takto:

Vypočítejte kolik g $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a kolik g H_2O je třeba pro přípravu 75 g nasyceného roztoku při 40°C . Kolik ml H_2O je třeba z tohoto roztoku odpařit, abychom připravili nasycený roztok při 60°C ? Kolik g $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se vyloučí ochlazením tohoto roztoku z 60°C na 20°C ?

Samostatně vypočte příklady a po schválení výsledků vyučujícím připraví nasycený roztok $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ při 40°C . Tento zfiltruje normálním hladkým filtrem od mechanických nečistot a odpařením zahustí na roztok nasycený při 60 resp. 80°C . Polovinu roztoku odlije do kuželové baňky a provede rušenou krystalizaci, druhou polovinu ponechá v kádince na krystalizaci volným chladnutím. Oba produkty zfiltruje na Büchnerově nálevce a odevzdá (odděleně), spojené filtráty ponechá do příštích laboratoří na volnou krystalizaci (krystalizační misku přikryje děrovaným filtračním papírem).

| | | | |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| Rozpustnost $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ v g/100 g H_2O : | 20°C | 40°C | 60°C |
| | 11,1 | 22,8 | 52,2 |

7.4. Kontrolní otázky

- 1) Jaká jsou omezení použití krystalizace pro dělení látek od sebe?
- 2) Vyjmenujte základní způsoby krystalizace a specifikujte, co je u jednotlivých způsobů příčinou vylučování krystalů.
- 3) Co mají společného a čím se liší rušená krystalizace a krystalizace volným chladnutím?
- 4) Při kterých způsobech krystalizace získáme větší krystaly a proč?
- 5) Jak lze určit, že je roztok zahuštěn na krystalizační stupeň?
- 6) Jakou závislost udává křivka rozpustnosti? Má průběh křivky rozpustnosti vliv na volbu metody krystalizace?
- 7) Jak lze ovlivnit velikost krystalu dané látky? Jaký bude vztah mezi velikostí krystalu a čistotou připravené látky?
- 8) Vysvětlíte, co je to vykřívání?
- 9) Jaké jsou výhody a nevýhody jednotlivých druhů krystalizace?
- 10) Co je to výtěžek krystalizace? Jak se vypočte?
- 11) Co je to matečný louh?
- 12) Které látky krystalizujeme z polárních a které z nepolárních rozpouštědel?

- 13) Jak je možné, že užitím směsi ledová tříšť-elektrolyt lze chladit na teploty nižší než 0°C ?
- 14) Co je to chemicky suchý led? Je možné chladit suchým ledem i na teploty nižší než je jeho teplota sublimace?
- 15) NaIO_3 má být přečištěn rekrytalizací z vodného roztoku nasyceného při 100°C ochlazením na 20°C . Jaký bude výtěžek rekrytalizace 60 g NaIO_3 , jaké množství vody je třeba na přípravu nasyceného roztoku při 100°C ? Rozpustnost NaIO_3 při 20°C je 9g/100g H_2O a při 100°C je 34g/100g H_2O .
- 16) Kolik g NaNO_3 a kolik g H_2O je třeba na přípravu nasyceného roztoku NaNO_3 při 60°C , aby se jeho ochlazením na 20°C vyloučilo 25g čistého NaNO_3 ?
Rozpustnost NaNO_3 při 20°C je 88g/100g H_2O a při 60°C je 124g/100g H_2O .
- 17) Kolik g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a kolik g H_2O je třeba na přípravu 400g nasyceného roztoku při 60°C ? Kolik g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ se z tohoto roztoku vyloučí jeho ochlazením na 20°C ? Rozpustnost $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ při 20°C je 9,2g/100g H_2O a při 60°C je 20,3g/100g H_2O .

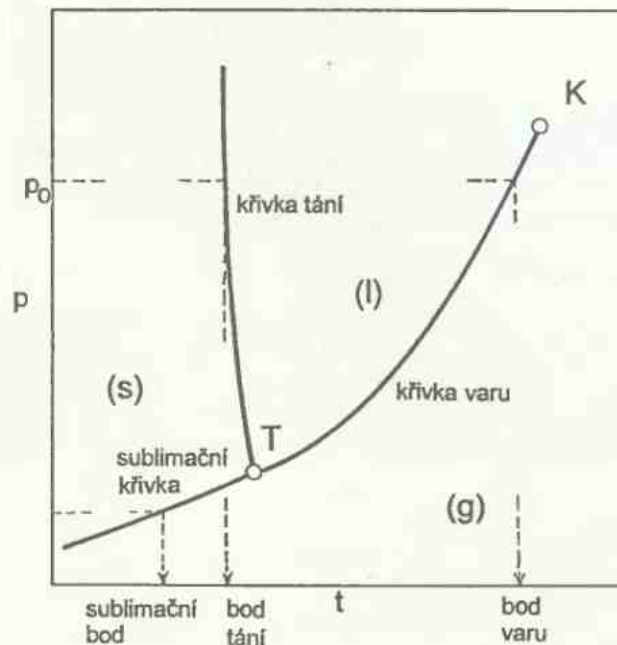
8. Sublimace

Sublimace je jednou z metod dělení a čištění látek. Je to děj, při němž zahříváná látka přechází z tuhého skupenství do skupenství plynného a vzniklé páry na chladnějším místě kondenzují za vzniku krystalů tuhého sublimátu. Volíme ji pro dělení takových směsí látek, z nichž sublimuje jen jedna.

Při praktickém provedení není přímý přechod pevné fáze v plynnou v první fázi čistící operace nutnou podmínkou; zahříváná směs látek z řady příčin může být při teplotě, při níž sublimace probíhá, i kapalná (snížení bodu tání přítomnými nečistotami, odlišnost vlastností binární směsi oproti čisté látce apod.).

Ve srovnání s krystalizací má sublimace ve vybraných případech některé výhody. Při dělení od netěkavých složek poskytuje sublimace vyšší výtěžky čisté látky. Produkt získaný sublimací bývá prost mechanických nečistot jako jsou prachové částice, vláknina filtračního papíru apod. Při sublimaci se rovněž vyhneme vzniku krystalů solvátů látky s rozpouštědlem.

Možnost provedení sublimace je omezena povahou a vlastnostmi sublimované látky. S ohledem na vlastnosti látky je rovněž třeba volit podmínky sublimace. Obecně je nutné provádět ji za tlaku, který je nižší než tlak odpovídající trojnému bodu látky. Tato skutečnost je zřejmá ze stavového diagramu obecné čisté látky, který je uveden na obr.8/1.



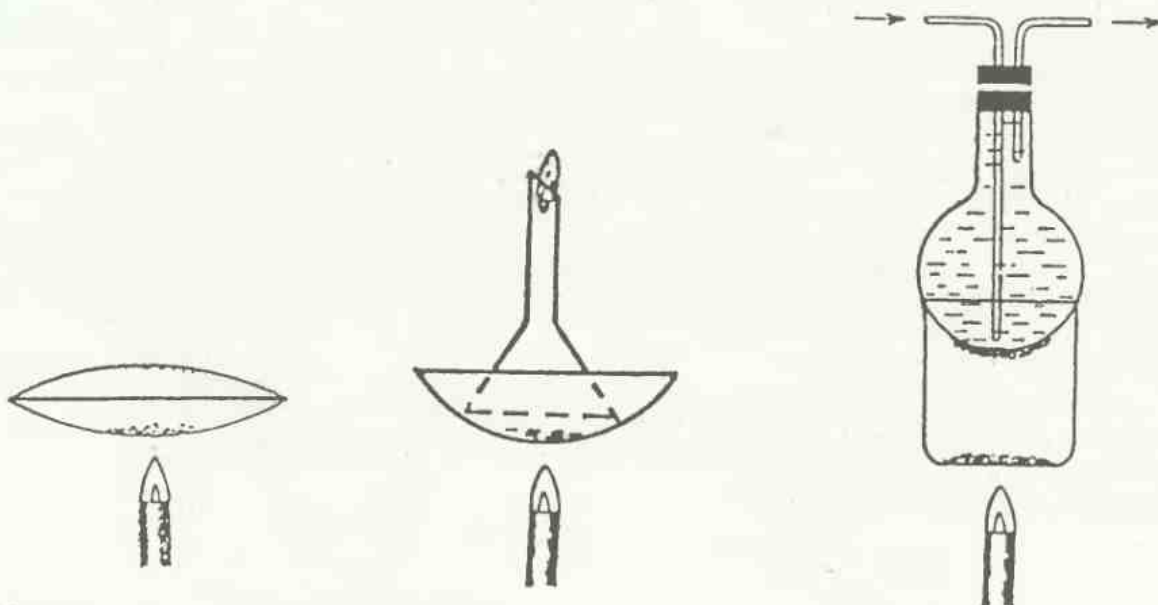
Obr. 8/1: Stavový diagram obecné čisté látky

Látky mající tlak odpovídající trojnému bodu T vyšší než je tlak standardní lze sublimovat i za laboratorního tlaku. Většina látek však za standardního tlaku nejprve taje a při příslušné vyšší teplotě vře. Takové látky, a stejně tak látky, které se při vyšších teplotách rozkládají, je nutné sublimovat za tlaků snížených, často i velmi nízkých. Jak je ze sublimační křivky zřejmé, sublimační bod, což je teplota, při níž tlak par sublimované látky dosáhne tlaku okolního, s klesajícím tlakem klesá. Z praktického hlediska je rovněž nezanedbatelné zjištění, že použití nízkých tlaků s sebou přináší zřetelné zrychlení procesu sublimace.

Významný vliv na velikost připravovaných krystalů látky má při sublimaci teplota chladného místa aparatury, chladiče, na niž se sublimovaný preparát usazuje. Čím nižší je teplota chladiče, a tedy čím je chlazení intenzivnější, tím drobnější krystalky vzniknou. Naproti tomu vyšší teplota chladiče a pomalý průběh sublimace zajištěný obezřetným (pomalým) ohřevem na potřebnou teplotu vede k získání dobře vyvinutých velkých krystalů produktu.

8.1. Sublimace za normálního tlaku

Pro sublimaci za normálního tlaku se používá několik typů jednoduchých aparatur. Malá množství látek lze sublimovat mezi dvěma zabroušenými hodinovými skly, někdy s vloženým filtračním papírem propíchaným špendlíkem (viz obr.8/1a). Sublimovaná látka nesmí být vůči papíru agresivní a použité teploty musí být poměrně nízké. Vložený papír brání ztrátám sublimátu při jejich případném odpadání z horního skla, které funguje jako chladič. Další dvě aparatury jsou pak použitelné pro zhruba gramová až několikogramová množství látek. Jedná se o porcelánovou misku se skleněnou nálevkou fungující jako chladič (obr.8/1b) a kádinku se skleněnou baňkou, kterou může proudit chladičí voda (obr.8/1c).

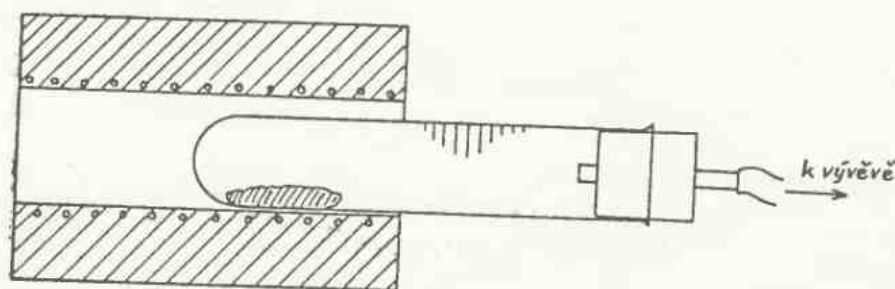


Obr.8/II: Zařízení na sublimaci za normálního tlaku

Stoněk nálevky příp. vylivku kádinky je třeba utěsnit smotkem filtračního papíru. Záhřev uvedených aparatur se provádí obvykle na síťce malým plamenem kahanu. Po přesublimování produktu nebo jeho části nerozebíráme aparatury dříve, než vychladnou a sublimát se usadí.

8.2. Sublimace za sníženého tlaku

Sublimaci za sníženého tlaku lze improvizovat s použitím zkumavky z těžkotavitelného skla opatřené provrtanou zátkou a odvodní trubičkou (obr.8/III). Záhřev se řeší opatrně kahanem nebo citlivěji zasunutím zkumavky do elektrické trubkové pece. Sublimát se usazuje na nezahřívavých částech zkumavky, odkud se posléze seškrábe. Kromě toho je možno použít vakuových sublimátorů, ať již zábrusových (obr.8/IV) nebo improvizovaných z odsávací zkumavky a chladicího prstu zhotoveného ze zkumavky (obr.8/V).



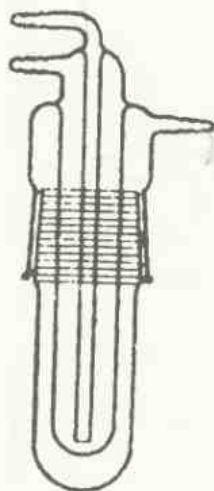
Obr.8/III. Vakuový sublimátor.

Rovnoměrný ohřev vakuových sublimátorů zajišťují použití pískové nebo kapalinové (olejové) lázně. Určitou nevýhodou zábrusových sublimátorů je nemožnost regulace vzdálenosti mezi vrstvou sublimované látky a chladícím prstem. Při rozebírání sublimátorů je třeba postupovat velmi opatrně, aby sublimát z chladicího prstu neodpadal do zbytků nečistot na dně sublimátoru.

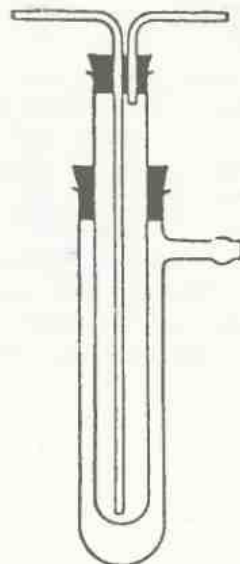
8.3. Vakuum v laboratoři (II.)

Řada vakuových sublimací vyžaduje použití daleko nižších tlaků, než jakých se dosahuje vodní vývěvou. O funkci vodní vývěvy byla zmínka v kapitole o filtraci. Dosahované tlaky jsou řádově 10^3 Pa. K získávání nízkých tlaků potřebných pro sublimace i destilace (viz další kapitola), které jsou řádově 10^1 až 10^0 Pa, se používají olejové rotační vývěvy, k získávání ještě nižších tlaků (10^{-1} - 10^{-2} Pa) je pak již často nutno doplnit rotační vývěvu vývěvou difuzní.

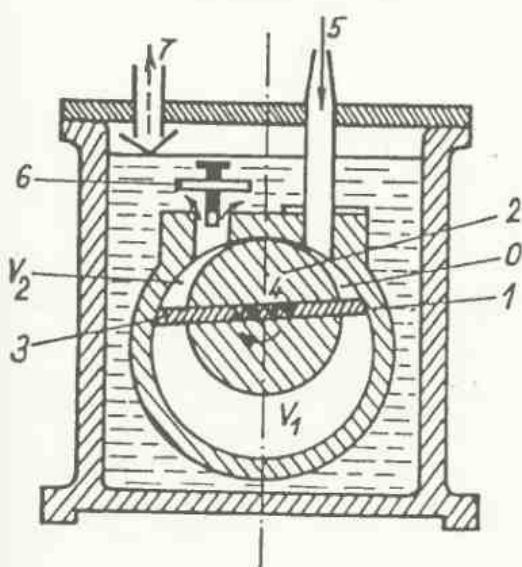
Princip funkce rotační olejové vývěvy objasňuje obr.8/VI.



Obr.8/IV: Zábrusový vakuový sublimátor



Obr.8/V: Vakuový sublimátor s posuvným chladícím prstem



Ve válcovité dutině statoru (1) se otáčí excentricky umístěný rotor (2) se dvěma plochými písty (3) přitlačovanými ke stěnám dutiny pružinou (4). Při otáčení rotoru ve směru šipky se postupně zvětšuje prostor (0) spojený trubicou (5) s evakuovanou nádobou. Zároveň se zmenšují objemy V_1 , V_2 . Plyn nasávaný trubicou (5) je vytlačován výstupním ventilem (6) přes vrstvu oleje trubicou (7) do okolní atmosféry. Celé zařízení je z důvodu utěsnění ponořeno do oleje, který zároveň slouží jako mazadlo. Olej v rotační vývěvě je třeba chránit před nečistotami nejen mechanickými, ale zejména před parami nízkovroucích rozpouštědel, a to nejlépe zařízením vymrazovacích kapes, baněk, prstů mezi evakuovanou aparaturou a vývěvou. Nedodržení tohoto opatření má za následek nejen podstatné zhoršení dosahovaného vakua, ale často též rychlé opotřebení vývěvy.

Obr.8/VI: Schema olejové rotační vývěvy.

Z anorganických látek, které lze čistit sublimací, lze citovat jod, oxid seleničitý, chlorid rtuťnatý ev. oxid arsenitý. Vesměs se však jedná o látky vysoce toxické příp. agresivní, pro procvičování metodiky sublimace ve školní laboratoři méně vhodné.

8.4. Úlohy:

8.4.1. Sublimace jodu

Práci provádíme v digestoři.

1 g suchého jodu rozetřeme na porcelánové třecí misce a převedeme na porcelánovou odpařovací misku. Jod přikryjeme skleněnou nálevkou vhodných rozměrů (aparatura podle obr.8/IIb). Sublimační aparaturu opatrně zahříváme na síťce kahanem do vzniku fialových par jodu. Šupinkovité krystaly jodu se usazují na stěně nálevky. Postupně přesublimujeme veškerý surový jod. Po vychlazení aparatury seškrabeme krystalky jodu z nálevky do zvážené zkušavky.

8.4.2. Sublimace kyseliny benzoové

Práci provádíme v digestoři.

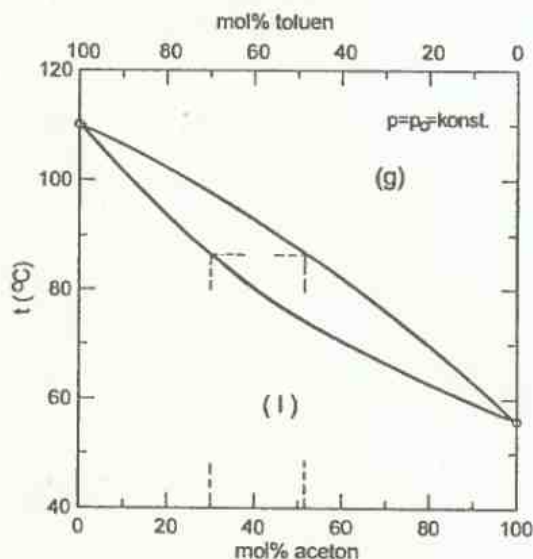
Do sublimačního zařízení podle obr.8/IIc (baňku sloužící jako chladič naplníme vodou, vodu ale necirkulujeme) odvážíme 2 g surové kyseliny benzoové a opatrným zahříváním, podle potřeby přerušovaným, přesublimujeme. Aparaturu rozebereme a přesublimovaný produkt seškrabeme teprve po dokonalém vychlazení. Produkt se zváží, převede do zkušavky a odevzdá.
Pozor: Páry kyseliny benzoové jsou zdraví škodlivé!!!

8.5. Otázky a úkoly

1. Co je sublimace a k čemu se používá?
2. Jaká kritéria používáme při volbě tlaku, při němž se sublimace provádí?
3. Co je trojný bod látky a jak souvisí s volbou podmínek pro sublimaci?
4. Uveďte příklad anorganických látek, které lze čistit sublimací.
5. Co je to sublimační bod?
6. Jaké podmínky musíme dodržet, abychom při sublimaci získali dobře vyvinuté krystaly?
7. Nakreslete aparatury užívané pro sublimaci za laboratorního tlaku.
8. Nakreslete zábrusový vakuový sublimátor.
9. Nakreslete schematicky průřez olejovou rotační vývěvou a vysvětlete její funkci.
10. Jak chráníme rotační olejovou vývěvu před parami látek?

9. Destilace

Destilace je jednou z nejvýznamnějších čistících a separačních metodik, která slouží jednak k dělení kapalin od netěkavých rozpustných příměsí, jednak zejména k dělení směsí vzájemně mísitelných kapalin. Směsi kapalin s rozdílnými body varu lze destilací dělit při uplatnění základního principu, který představuje skutečnost, že pamí fáze, která je v rovnováze s fází kapalinou, má odlišné složení, a sice je obohacena o těkavější složku. V případě ideálně se chovající směsi dvou kapalin vystihuje tuto skutečnost izobarický fázový diagram, uvedený na obr.9/1.



Obr.9/1: Izobarický fázový diagram dvojice mísitelných, ideálně se chovajících kapalin.

Střední oblast diagramu omezená zdola křivkou vypařování (l) a shora křivkou kondenzace (g) představuje oblast koexistence kapalně a plynné fáze. Budeme-li zahřívát směs obsahující např. 30 molárních % acetonu (bod varu $t_2 = 56^\circ\text{C}$) a 70 molárních % toluenu (bod varu $t_1 = 110^\circ\text{C}$), pak z diagramu vyplývá, že první malé množství vznikající páry bude mít složení zhruba 52 mol% acetonu, bude tedy zřetelně obohaceno o niževroucí složku.

Při praktickém provedení destilace zahříváme kapalinu až k bodu varu a vznikající páry v jiné části destilační aparatury kondenzují.

Bod varu je teplota, při níž tenze páry nad kapalinou dosáhne okolního tlaku. Je-li okolní tlak roven tlaku standardnímu, hovoříme o standardním (normálním) bodu varu. Tenze páry nad kapalinami je výraznou, exponenciální funkcí reciproké hodnoty teploty. Závislost vystihuje řada rovnic, např. rovnice Augustova

$$\log p = -\frac{A}{T} + B \quad .$$

v níž A, B jsou konstanty

Z uvedené závislosti je zřejmé, že snížením tlaku lze významně ovlivnit, snížit bod varu destilované kapaliny. Toho se v laboratorní i technické praxi široce využívá, neboť řada látek by se za normálního tlaku pro svou chemickou nestabilitu destilovat nedala. Tak např. látka s normálním bodem varu 350°C by při tlaku 1330 Pa (10 Torr) vřela při teplotě $160\text{--}210^\circ\text{C}$ a při tlaku 1,33 Pa (0,01 Torr) při $100\text{--}130^\circ\text{C}$. Údaje jsou orientační, v praxi výrazně rozdílné podle velikosti výparného tepla, které je zabudováno v konstantě A.

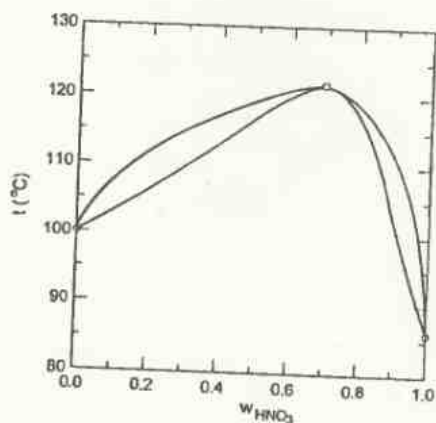
Jak bylo v úvodu zdůrazněno, dělení látek destilací je možné jen v případech, kdy se rovnovážné složení páry a kapaliny liší. U ideálně se chovajících směsí (molekuly látek se vzájemně prakticky neovlivňují) je tento předpoklad splněn a jejich fázový diagram byl již uveden na obr.9/1. U neideálně se chovajících směsí kapalin je postřez fázový diagram deformován a látky tvoří tzv. azeotropické směsi: směsi, které za daného tlaku vřou při konstantní teplotě a při konstantním složení a nejsou proto destilací dále za daných podmínek dělitelné.

Rozlišujeme azeotropické směsi s maximem bodu a s minimem bodu varu. První z nich vzniká v případech, kdy se molekuly složek směsi "přitahují". Tenze par nad směsí kapalin je nižší než by odpovídalo součtu příspěvků obou složek, s ohledem na jejich zastoupení ve směsi při ideálním chování. Příkladem může být směs vody (b.v. 100°C) a kyseliny dusičné (b.v. 86°C), která tvoří azeotrop s b.v. $121,8^\circ\text{C}$ a obsahem

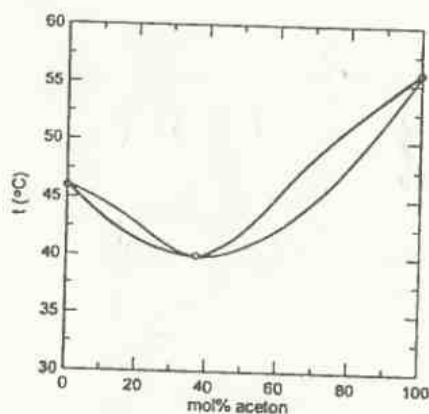
$w(\text{HNO}_3) = 0,692$. Fázový diagram takové soustavy pro $p = p_n$ je znázorněn na obr.9/II. Povšimněme si, že v bodě, odpovídajícím složení azeotropu, se stýká křivka (l) a (g).

Druhý typ azeotropických směsí vzniká tehdy, když se molekuly složek směsi "odpužují" a tenze par nad směsí je vyšší než v případě ideálně se chovající směsi. Příkladem může být směs sirouhlíku (b.v. 46°C) a acetonu (b.v. 56°C) tvořící azeotrop s b.v. 40°C obsahující zhruba 37 mol% acetonu (obr.9/III).

Existence azeotropických směsí tak představuje jednu z významných překážek dělení směsí kapalin destilací. Důležité však poznamenat, že složení azeotropických směsí je výrazně závislé na tlaku. Při destilaci za sníženého nebo za zvýšeného tlaku lze někdy pozorovat úplné vymizení existence azeotropu. Tak např. voda (b.v. 100°C) tvoří s etanolem (b.v. 78,3°C) azeotropickou směs s minimem bodu varu (78,15°C) obsahující 4,43 hm.% vody. Za normálního tlaku tedy nelze destilací uvedené binární směsi dospět k absolutnímu alkoholu. Za zvýšeného tlaku azeotrop vymizí a získání čistého alkoholu je možné.



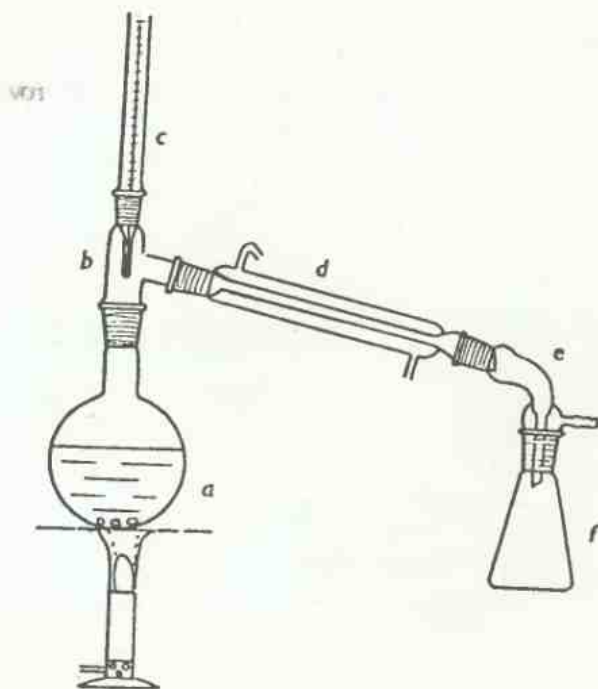
Obr.9/II.: Fázový diagram $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$



Obr.9/III.: Fázový diagram soustavy sirouhlík-aceton

9.1. Destilace za normálního tlaku

Základní zábrusovou aparaturu pro destilaci za normálního tlaku tvoří následující součásti: destilační (vamá) baňka, destilační nástavec, teploměr, chladič (přímý, Liebigův), alonž a předloha (jímadlo). Sestavená aparatura je znázorněna na obr.9/IV.



Obr. 9/IV.: Aparatura pro destilaci za normálního tlaku:

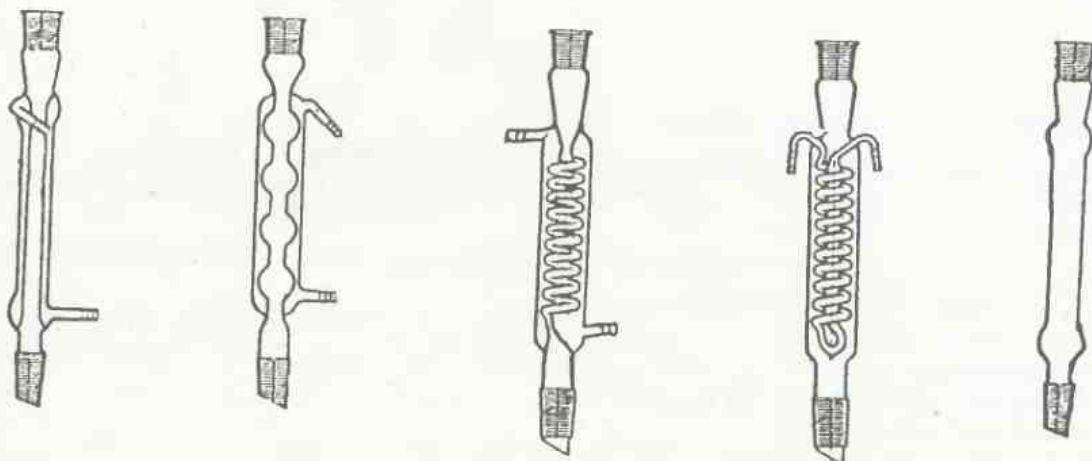
- a - vamá baňka
- b - destilační nástavec
- c - teploměr
- d - Liebigův chladič
- e - alonž
- f - jímadlo

Vamou baňku plníme destilovanou kapalinou nejvýše do 3/4 objemu. Proti přehřívání kapaliny během destilace a jevu, který se označuje jako utajený var, se bráníme přidávkem několika tzv. varných kamínků, kterými mohou být porcelánové střepy z rozbítených misek a kelímků, kousky frity apod. Způsob ohřevu volíme s

ohledem na hořlavost destilované kapaliny. Vodu a nehořlavé kapaliny můžeme ohřívat plamenem kahanu a sice buď přímo na síťce nebo s použitím olejové nebo pískové lázně. Hořlavé kapaliny destilujeme nejčastěji s použitím tzv. topných hrnízď (viz kapitola o zahřívání).

Teploměr zasazovaný do jednoho ze zábrusů destilačního nástavce vybíráme takový, aby kulička se rtuť byla na úrovni odvodu par do chladiče.

Ke chlazení par se používají nejrůznější druhy chladičů. V nakresleném šikmém uspořádání funguje chladič jako chladič sestupný a k tomuto účelu se hodí výhradně chladič přímý, Liebigův. Ostatní typy chladičů (kuličkový a zejména spirálový) nelze v šikmém uspořádání použít pro neúměrně vysokou zádrž kondenzované kapaliny. Jako sestupné chladiče by byly použitelné pouze při svislém uspořádání, v němž plní i své hlavní poslání, jako chladiče zpětné - při dlouhodobějším zahřevu reakčních směsí s rozpouštědly; páry rozpouštědla v nich kondenzují zpět do reakční směsi. Nákresy jednotlivých typů chladičů jsou uvedeny na obr.9/V.



Liebigův (přímý)

kuličkový

spirálový

Dimrothův

vzdušný

Obr.9/V: Chladiče par

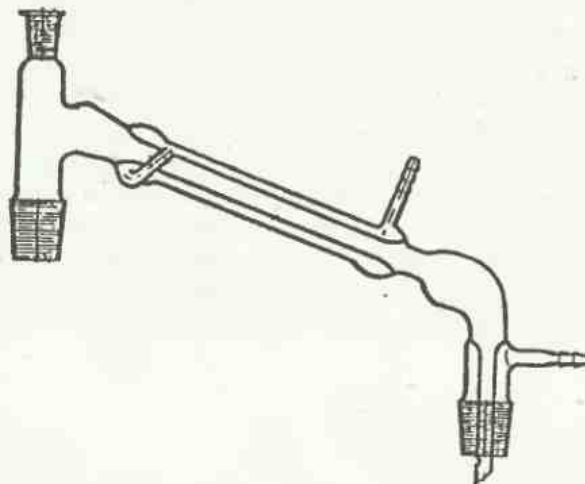
Chladič vodu vedeme většinou citovaných chladičů protiproudě (myšleno při použití chladiče jako sestupného), zdola nahoru, aby byl vytlačen sloupec vzduchu. Chlazení par je tedy vnější. U Dimrothova chladiče, kde se voda přivádí střední trubicí a odvádí spirální trubicí, je kombinováno vnitřní chlazení par vodou a vnější chlazení par okolním vzduchem.

Délku Liebigova chladiče a intenzitu chlazení vodou volíme podle bodu varu kondenzující kapaliny tak, aby kondenzační zóna par (která je patrná při pohledu ze strany) sahala nejdále do 2/3 délky chladiče. Při bodu varu kapaliny vyšším než 150 - 200°C je již nezanedbatelné riziko prasknutí vodou chlazeného chladiče, a proto volíme vzdušný chladič - přímý, bez pláště.

Postranní trubička na alonži, zajišťující zavzdušnění aparatury, musí zůstat v průběhu destilace za normálního tlaku otevřená. Lze na ni nasadit např. chlorkalciovou rourku, chránící destilovanou kapalinu před vzdušnou vlhkostí, ale v žádném případě nesmí být uzavřena, ucpána; hrozila by exploze aparatury nahromaděnými parami přehřáté kapaliny.

Z praktických důvodů je dodávána skleněná součást, představující spojení destilačního nástavce, Liebigova chladiče a alonže v jeden kus, který pak stačí nasadit na vlamou baňku a doplnit teploměrem a jímadlem. Je znázorněna na obr.9/VI.

V popsaném typu aparatury lze uskutečnit nejjednodušší typ destilace, destilaci prostou. Jedná se zejména o oddestilování kapalin od rozpuštěných málo těkavých či netěkavých příměsí, jako je destilace vody, destilace rozpouštědel po provedených operacích sušení apod. Prostou destilaci lze od sebe oddělit přiměřeně dokonale pouze takové kapaliny, které se v bodech varu liší alespoň o 150°C. Při menších rozdílech by dělení nebylo dost účinné, a proto provádíme jiný typ destilace, destilaci frakční. Při ní jímáme odděleně frakce destilátu charakterizované zvoleným rozmezím bodů varu. Kapalinu lze takto rozdělit přinejmenším na tři frakce: předkap, hlavní podíl a dokap. Jiná možná cesta spočívá v tom, že si nejprve předdestilujeme zvolený vzorek kapalně směsi a stanovíme závislost mezi předdestilovaným objemem (destilát je třeba jímát do kalibrované nádoby, např. do odměrného válce) a bodem varu, tzv. destilační křivku. Vynesením získaných údajů do grafu získáme objektivní přehled, jaké frakce - s jakým rozmezím bodů varu - lze z hlavního podílu kapaliny získat. Jednotlivé frakce pak lze podrobit nové destilaci a frakcionaci a dokapy níževroucích frakcí případně spojovat s frakcemi vyševroucími.



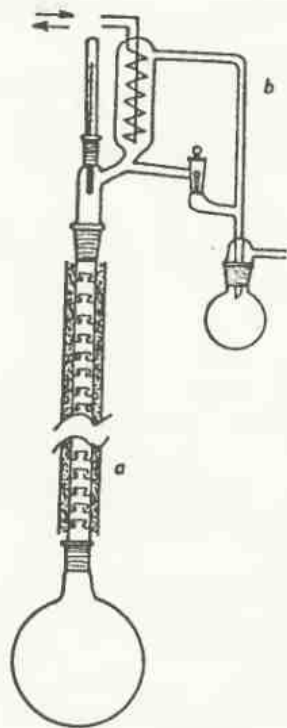
Obr.9/VI.: Liebigův chladič s destilačním nástavcem a alonží.

Naznačený postup frakční destilace je nepochybně pracný, zdlouhavý a přesto nepříliš účinný. Pro dokonalé dělení směsí kapalin s nepříliš rozdílnými body varu slouží frakční destilace s použitím destilačních kolon - rektifikace.

Aparatura pro rektifikaci za normálního tlaku obsahuje kromě baňky, jímadla a teploměru zejména destilační kolonu a hlavu kolony (viz obr.9/VII).

Destilační kolony jsou konstruovány tak, aby se v nich mnohonásobně opakoval proces odpařování a kondenzace dělené směsi kapalin a ustavovaly se rovnováhy s tím spojené. K tomu dochází na styku par s kapalinou. Kolony jsou proto konstruovány nejčastěji jako:

- a) kolony patrové (provarové)
- b) kolony se stékajícím filmem (např. vpichové, s násypnou náplní apod.).



Dělicí účinnost destilačních kolon se stanovuje dělením modelových směsí kapalin s blízkým bodem varu (např. methylcyklohexan-toluen; benzen - n-heptan apod.) a vyjadřuje se jako počet teoretických pater. Kolony patrové mají účinnost okolo 85%. U kolon se stékajícím filmem se zavádí pojem "výška ekvivalentní teoretickému patru" (VETP) a pohybuje se u kolon s násypnou náplní okolo 10 cm a u vpichových dosahuje až téměř 14 cm. Každá kolona musí být dobře tepelně izolována, dělení je neúčinnější, pracuje-li adiabaticky. V některých případech ztráty tepla kompenzujeme prostřednictvím přiměřeného ohřevu kolony elektrickým vinutím. Hlava kolony zaručuje velmi důležitou podmínku ustavení rovnováhy na koloně, a sice zpětný tok destilátu, který označujeme jako reflux. V chladiči, který je součástí hlavy kolony, páry kondenzují a nastavení kohoutem umožňuje rozdělit kondenzát na odebíraný destilát (menší část) a zpětný tok (většina). Neúčinnější dělení poskytuje kolona při úplném (totálním) refluxu.

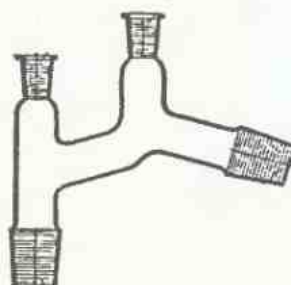
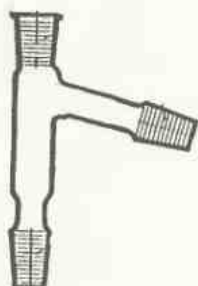
Obr.9/VII: Aparatura pro rektifikaci.
a - kolona, b - hlava kolony

Podíl mezi látkovým množstvím kapaliny vráceným do kolony a odebíraným jako destilát, označujeme jako refluxní poměr. V praxi se ukázalo, že refluxní poměr nemá s ohledem na produktivitu rektifikace překročit číslo udávající počet teoretických pater kolony.

9.2. Destilace za sníženého tlaku

Základní zábrusová aparatura pro destilaci za sníženého tlaku doznává oproti aparatuře pro destilaci za normálního tlaku některých změn.

Destilační nástavec je nahrazen Claisenovým destilačním nástavcem. Do prvního zabroušeného hrdla (odleva) se nasazuje kapilární trubice vytažená do tenké kapiláry, a to nejlépe dvakrát: podruhé nad malým plaménkem. Vytažená kapilára se přitiskne na délku tak, aby dosahovala ve varné baňce až téměř ke dnu a přezkouší foukáním do kapiláry ponořené do vhodného rozpouštědla (aceton, etanol). Při přiměřeném vytažení může od ústí kapiláry vycházet jen řetizek jednotlivých drobných bublinek. Při samotné destilaci za sníženého tlaku kapilára zajišťuje konstantní tlakový spád a bubliny ji přisávané dokonale promíchávají destilovanou kapalinu a brání tak utajenému varu a přepěnění kapaliny do chladiče. Do druhého hrdla Claisenova nástavce se nasazuje teploměr.

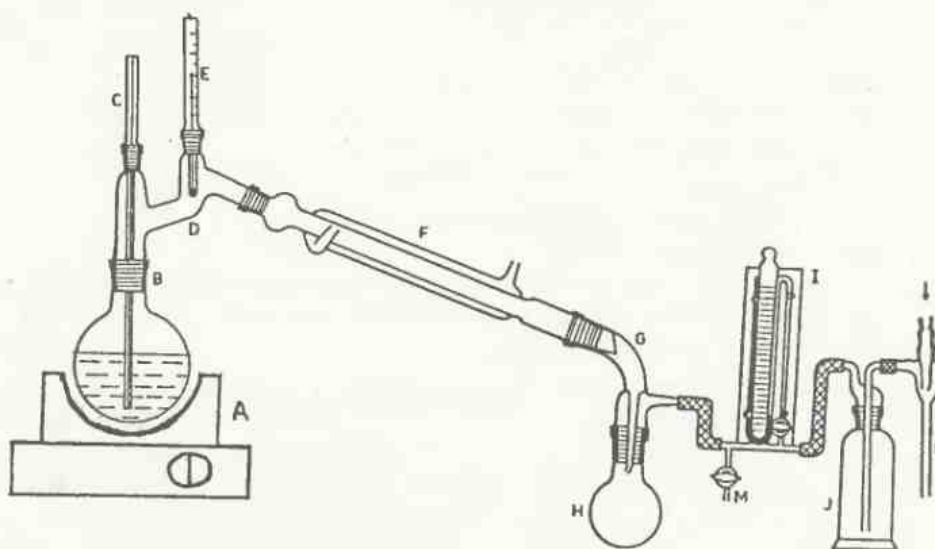


a) destilační nástavec jednoduchý

b) Claisenův destilační nástavec

Obr.9/VIII A: Destilační nástavce

Vývěva se připojuje na odvzdušňovací trubičku alonže. Všechny použité nádoby (varná baňka i jímadlo) musí mít zakulacená dna, nesmí mít dna plochá, jinak by hrozila imploze aparatury. Použijeme-li olejovou rotační vývěvu (viz kapitola věnovaná sublimaci), chráníme ji před parami destilovaných kapalin vymrazovací kapsou a pojistnou nádobkou, mezi něž se zapojuje zařízení na měření tlaku v aparatuře, nejčastěji zkrácený rtuťový vakuometr. Celková sestava aparatury pro destilaci za sníženého tlaku je patrná z obr.VIII/B. Nezárubové spoje je třeba realizovat pomocí co nejkratších kusů vakuové hadice.



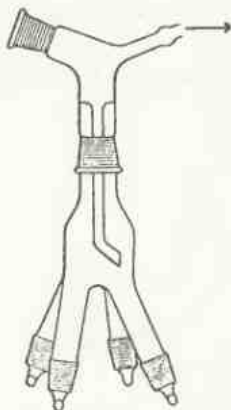
Obr.VIII/B: Aparatura pro destilaci za sníženého tlaku.

A - lopné hnízdo, B - destilační baňka, C - kapilára, D - Claisenův destilační nástavec, E - teploměr, F - Liebigův chladič, G - alonž, H - jímadlo, předloha, I - zkrácený Hg-vakuometr, J - pojistná láhev, K - vodní vývěva, M - zavzdušňovací kohout

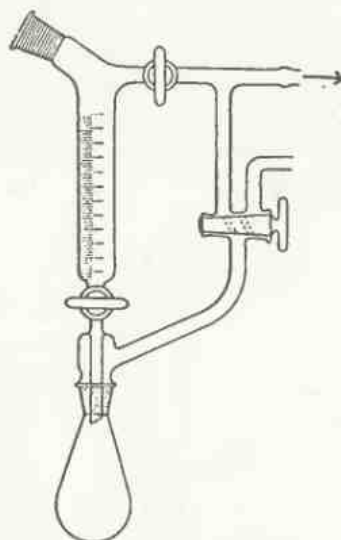
Na popsané aparatuře lze provést prostou destilaci za sníženého tlaku. Provedení frakční destilace vyžaduje doplnit aparaturu o zařízení umožňující odběr frakcí bez přerušování vakua a celé destilace.

To lze provést s použitím speciální alonže a tzv. vemínka (viz obr.9/X.) nebo s použitím nástavce podle Ausschütze a Thieleho (viz obr.9/X.), který umožňuje výměnu jímadel.

Rektifikace za sníženého tlaku vyžaduje použít alespoň dvouhrdlou varnou baňku; jedním z postraních hrdel se pak zavede zabroušená vytažená kapilára. Odběr frakcí je umožněn opět vhodným typem "vemínka"; zábrus, kterým končí hlava kolony (pro připojení jímadla), musí však být veden šikmo, nikoliv svisle.



Obr.9/IX: "Vemínko" pro frakční destilaci



Obr.9/X: Nástavec podle Anschütze a Thieleho

9.3. Úlohy:

9.3.1. Destilace vody

Rozpuštěné anorganické nečistoty přítomné ve vodě jsou převážně solné, iontové povahy a způsobují zvýšenou elektrickou vodivost vody. Orientační mírou obsahu těchto nečistot je tzv. měrná vodivost nebo konduktivita. V soustavě veličin SI je její jednotkou $S.m^{-1}$ (siemens / metr). Roztok vykazuje tuto vodivost, klade-li elektrický odpor 1Ω mezi elektrodami o ploše $1 m^2$ vzdálenými $1 m$ (vodivost je reciproká hodnota odporu). Menšími používanými jednotkami jsou $1 \mu S.cm^{-1} = 0,1 mS.m^{-1}$. Měření vodivosti se provádí vhodným konduktometrem, který se kalibruje s použitím $0,01M$ roztoku KCl; jeho měrná vodivost a její závislost na teplotě je tabelována a dodávána spolu s přístrojem. Pro orientaci lze dále uvést výběr příkladů hodnot specifické vodivosti některých médií:

- vodovodní voda (Pardubice) $700 \mu S.cm^{-1}$
- voda demineralizovaná s použitím iontoměníčů $4 \mu S.cm^{-1}$
- voda demineralizovaná a destilovaná $1 \mu S.cm^{-1}$
- teoreticky čistá, tzv. vodivostní voda $0,038 \mu S.cm^{-1}$ ($18^{\circ} C$)

V posledně citovaném případě je vodivost způsobena výhradně nepatrnými koncentracemi iontů H_3O^+ a OH^- z disociace vody. V běžné destilované vodě jsou navíc přítomny ionty HCO_3^- pocházející z oxidu uhličitého ze vzduchu, příp. též některé ionty vyloučené ze skla.

Podle obr.9/IV. ev. 9/VI. se sestaví aparatura pro destilaci za normálního tlaku s tím, že se použije varná baňka o objemu 500 ml, zábrusový teploměr do $150^{\circ}C$ a jako jímadlo čistá kádinka o objemu 150 ml.

Do destilační baňky se vleje 150 ml vodovodní vody (podle pokynů vyučujících se případně přidá $0,5 g NaOH$ (poutá CO_2) a $0,1 g KMnO_4$ (oxiduje přítomné organické látky)) a vloží se varný kamínek. Aparatura se nechá schválně vyučujícím.

Zahájí se destilace. Prvními, zhruba 10 ml destilátu, se vypláchne jímací kádinka a potom se vylejí. Nadestiluje se zhruba 75 ml vody a destilace se ukončí.

Změní se elektrická vodivost destilátu a porovná se s vodivostí původní vodovodní vody (návod k měření bude k dispozici u konduktometru). Destilát se ukáže vyučujícím se sdělením údaje o vodivosti a naleje do připravené nádoby. Destilační zbytek se vylije.

Varná baňka, znečištěná případně vyloučeným hnědým MnO_2 , se vymyje působením několika ml konc. HCl a vypláchne vodou.

9.3.2. Destilace binární směsi aceton-voda

Sestavíme aparaturu pro destilaci za normálního tlaku s tím, že předloha bude nahrazena odměrným válcem, nejlépe o objemu 100-150 ml. Do destilační baňky o objemu 250 ml se předloží 100 ml směsi aceton-voda ($V:V = 1:1$) a vhodí se varný kamínek.

Každý student si připraví tabulku, do níž zaznamená údaje, potřebné pro sestavení destilační křivky:

| předestilovaný objem [ml] | 1. kapka | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 |
|------------------------------|-------------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| bod varu [°C] | | | | | | | | | | | | | | | | |

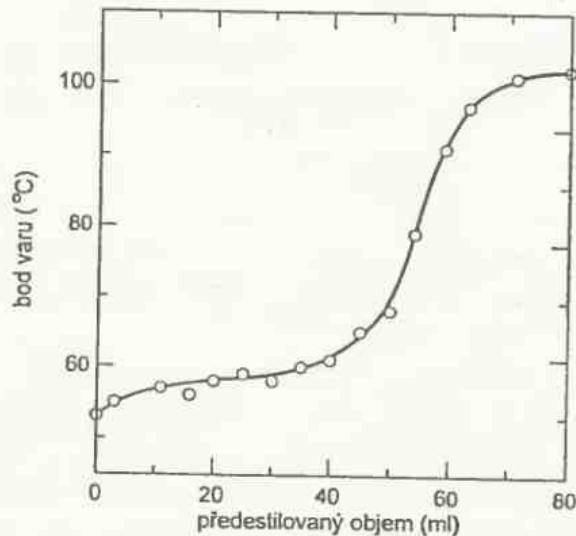
Po schválení aparatury se zahájí destilace rychlostí 1-2 kapky destilátu za sekundu. Je třeba dbát, aby prostor mezi alonží a odměrným válcem byl co neuzší a aby nedocházelo ke ztrátám destilátu odpařením. To je důležité i z požárně-bezpečnostního hlediska.

Do připravené tabulky se zaznamenávají teploty varu na počátku destilace a pak po každých 5 ml destilátu. Destilace se ukončí po oddestilování 75 ml směsi nebo přesáhne-li v důsledku přehřátí teplota 105°C. (Pozn.: Přehřívání par se bráníme přiměřeným snížením výkonu kahanu).

Destilační zbytek se vyleje do výlevky, produkt se ukáže vyučujícímu a slije do připravené nádoby. Aparatura se rozebere a vyčistí.

Na závěr vyneseme na milimetrový papír graf závislosti bodu varu směsi na objemu destilátu. Tomuto grafu říkáme destilační křivka. Do závěru protokolu uvedeme, co vyplývá z jejího průběhu.

Příklad zpracování je uveden na obr.9/XI.



Obr.9/XI.: Příklad destilační křivky směsi aceton-voda.

9.4. Otázky a úkoly:

1. K čemu slouží destilace? Vysvětlete stručně její princip.
2. Co je nutnou podmínkou, aby se směs dvou mísitelných kapalin dala dělit destilací?
3. Definujte bod varu a uveďte, jakým způsobem lze bod varu kapalin snížit.
4. Na čem závisí tenze páry nad kapalinou?
5. Co jsou to azeotropické směsi a jaký vliv na možnosti dělení směsi látek destilací jejich existence má?
6. Uveďte příklady azeotropických směsí s minimem a maximem bodu varu.
7. Představuje azeotropická směs čistou látku, když destiluje při konstantní teplotě a neproměnném složení?
8. Nakreslete aparaturu pro destilaci za normálního tlaku a pojmenujte její součásti.
9. Které látky musíme destilovat za sníženého tlaku?
10. Nakreslete aparaturu pro destilaci za sníženého tlaku a pojmenujte její součásti.
11. Jakými způsoby zabraňujeme utajenému varu při destilaci za normálního a za sníženého tlaku?
12. Jak musí být umístěn teploměr v destilační aparatuře?
13. Jaké typy chladičů znáte? Které z nich se hodí jako sestupné a v jaké poloze?
14. Kdy používáme chladič vzdušný?
15. Co je destilační křivka a k čemu se dá použít?
16. Co je rektifikace a jaké základní součásti má aparatura pro rektifikaci za normálního tlaku?
17. Co je reflux a refluxní poměr? Čím se reguluje?
18. Jak se provádí frakční destilace za sníženého tlaku?
19. Jakým postupem byste dokonale oddělili aceton od vody?

10. Práce s plyny

10.1. Příprava plynů v laboratoři

V laboratoři se často používají vedle chemikálií v tuhém nebo kapalném stavu též látky plynné. Řada plynů je vyráběna komerčně a dodávána v tlakových nádobách. Jejich obsluhu si později též probereme. Velmi často jsme ale nuceni některé plyny v malém množství v laboratoři připravit sami a to buď jako reakční činidlo pro jinou chemickou reakci nebo k vytvoření ochranné atmosféry (některá z reagujících látek nebo některý z produktů je nestálý na vzduchu). K tomuto účelu slouží různé druhy vyvíječů plynů (obr. 10.1.). Jejich konstrukci si probereme v kapitole 10.1.1. Nyní si ale nejprve probereme laboratorní přípravy alespoň nejzákladnějších plynů. Jelikož postup přípravy konkrétního plynu v laboratoři závisí především na skupenském stavu výchozích látek¹, rozdělíme přípravy plynů právě z tohoto hlediska.

1) reakce tuhé látky (s) s kapalinou (aq resp. l)

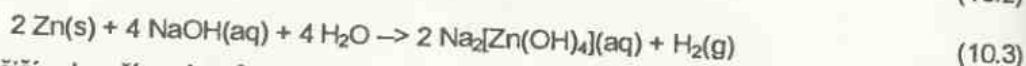
Jedná se o nejrozšířenější způsob přípravy běžných plynů v laboratoři. Přípravuje se takto např. H₂S reakcí kusového FeS s HCl



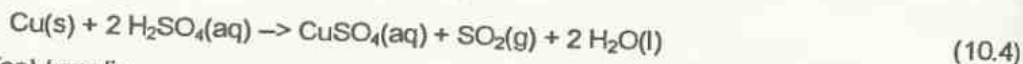
Vodík lze připravit rozpouštěním neušlechtilého kovu v kyselině nebo alkálii, např. podle rovnic



a

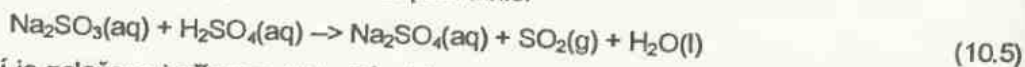


Experimentálně náročnější, ale užívaný způsob přípravy SO₂ spočívá v rozpouštění ušlechtilého kovu (např. Cu) v konc. H₂SO₄ za horka

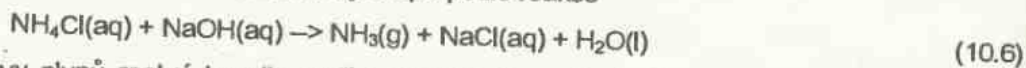


2) reakce dvou (resp. více) kapalin

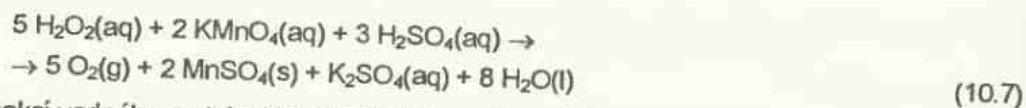
Jednodušší a z hlediska experimentální zručnosti méně náročný postup přípravy SO₂ spočívá ve vytěsňování nestabilní H₂SO₃ z roztoku siřičitanu silnější minerální kyselinou. Vznikající H₂SO₃ se ihned rozkládá na SO₂ a H₂O. Celý pochod lze v jedné rovnici zapsat takto:



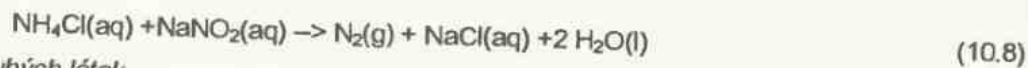
Na principu vytěsňování je založena i příprava NH₃. Působíme-li na roztok amonné sole hydroxidem, který je bázičtější než amoniak, pak se tento z roztoku uvolňuje např. podle reakce



Do této skupiny přípravy plynů reakcí kapalin patří i příprava O₂ oxidací zředěného (15%) roztoku H₂O₂ roztokem KMnO₄ v prostředí zředěné kyseliny sírové

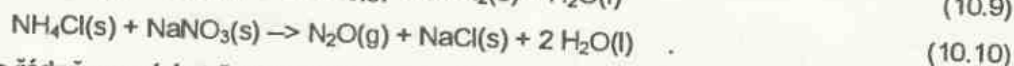
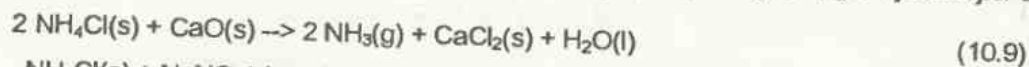


nebo příprava dusíku reakcí vodného roztoku NH₄Cl a NaNO₂ podle reakce



3) záhřev směsi dvou tuhých látek

Pro ilustraci této skupiny reakcí si uvedeme možné laboratorní přípravy NH₃ a N₂O vycházející z NH₄Cl:



U všech těchto příprav se řádně promísí obě výchozí látky a směs se zvolna zahřívá.

4) termický rozklad (s)

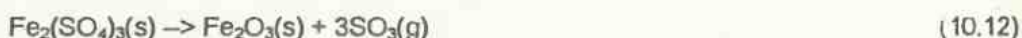
Přípravu N₂O lze zařadit i do této skupiny látek za předpokladu, že jako výchozí látky máme k dispozici v laboratoři přímo dusitan nebo dusičnan amonný



Reakce 11 se od reakce 10 liší pouze tím, že nevzniká vedlejší produkt NaCl.

¹V níže uvedených reakcích zápis FeCl₂(aq), ZnCl₂(aq)... značí, že reakcí vzniká vodný roztok těchto solí, které jsou v čistém stavu látkami tuhými a měly by mít tedy označení (s).

Termickým rozkladem tuhé látky lze v laboratoři připravit např. i SO_3



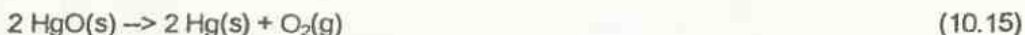
nebo z běžnějších plynů např. i kyslík katalytickým rozkladem KClO_3



Katalyzátorem takto probíhající reakce je burel (MnO_2). Pokud bychom ho nepoužili, rozklad by probíhal zcela odlišně



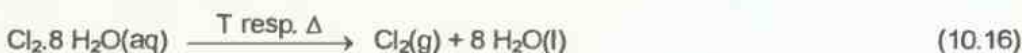
Pro zajímavost si na tomto místě můžeme uvést i přípravu O_2 termickým rozpadem oxidů ušlechtilých kovů (Ag_2O , HgO). Reakcí



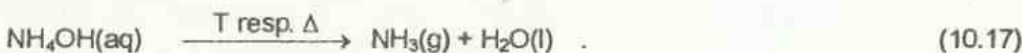
připravili O_2 již v roce 1774 britský chemik Joseph Priestley a Švéd Karl Wilhelm Scheele, kteří jsou všeobecně považováni za objevitele kyslíku.

5) *záhřev (l)*

Do této kapitoly lze zahrnout např. reakce vytěsňování Cl_2 z tzv. chlorové vody (vznikla předchozím syčením vody chlorem) podle rovnice

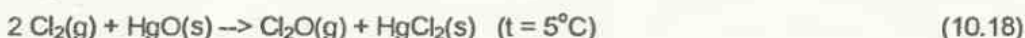


nebo vytěsňování NH_3 z roztoku NH_4OH podle reakce



6) *vhánění plynu na (s) nebo (l)*

Nejedná se o příliš běžný postup získávání plynu, proto si uvedeme jen 2 příklady: přípravu oxidu chlórného reakcí chloru s HgO



a dusíku reakcí amoniaku s bromem

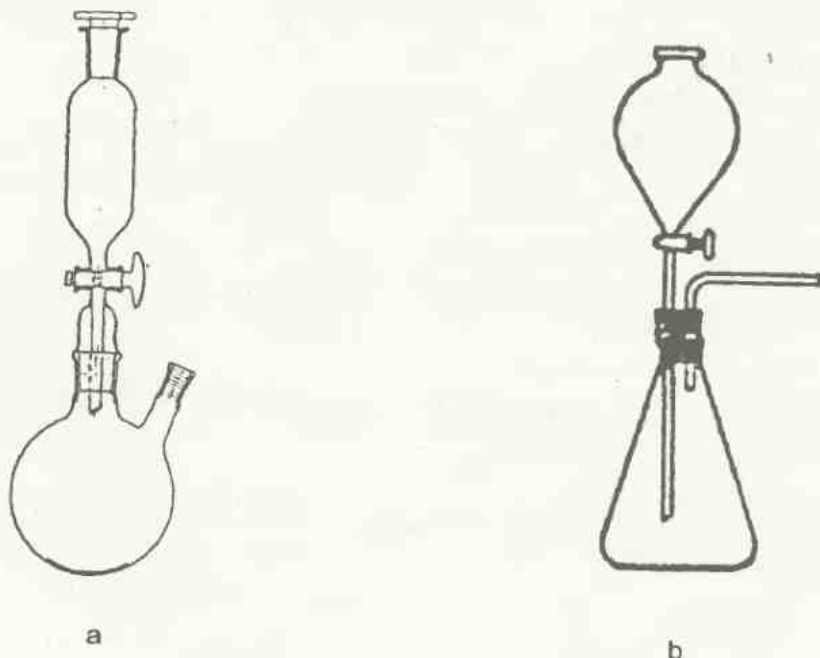


Z uvedených příkladů přípravy plynů v laboratoři vyplývá, že u řady běžných plynů je i několik možností jejich přípravy. Kterou z příprav zvolíme závisí v praxi na řadě faktorů, jako např. dostupnosti výchozích chemikálií (cena), naší zručnosti (bezpečnost) a složitosti přípravy (časová náročnost), případně laboratorním vybavením (vhodný vyvíječ plynu pro konkrétní reakci). Uvedené příklady slouží jen pro ilustraci. S řadou dalších reakcí, které by mohli být zařazeny do této vstupní části kapitoly o přípravě plynů se seznámíte v předmětu Anorganická chemie.

10.1.1. *Vyvíječe plynu*

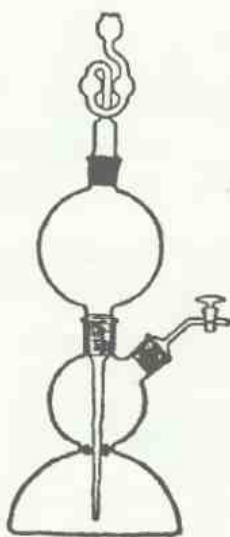
Pro nejčastější případ přípravy plynu reakcí tuhé látky s kapalinou nebo méně často reakcí dvou kapalin se používají jednoduché vyvíječe plynu tvořené baňkou se zábrusem a bočním vývodem v horní části baňky (Obr. 10.1a). Na zábrus se nasadí zábrusem opatřená dělicí nálevka, ze které se přikapává kapalina na tuhou látku (nebo druhou kapalinu) umístěnou v reakční baňce. Zábrusové zařízení lze v nouzi nahradit kuželovou baňkou opatřenou dvakrát vrtanou zátkou (Obr. 10.1b). Jedním otvorem prochází stonek dělicí nálevky, druhým otvorem se odvádí vyvíjený plyn. Rychlost vyvíjení plynu je řízena rychlostí přikapávání kapaliny do reakční baňky.

Z hlediska rovnoměrnosti vyvíjení a především možnosti kontrolovatelného přerušování vyvíjení plynu je stále v laboratoři výhodné použití Kippova přístroje (obr. 10.11.). V něm se běžně připravují v laboratoři plyny jako např. H_2S (reakcí kusového FeS se zředěnou HCl), CO_2 (reakcí mramoru se zředěnou HCl). Obecně ho lze ale užít pro přípravu kteréhokoliv plynu, který vzniká reakcí kapaliny s tuhou látkou, která je ve formě menších kousků. Ty se umísťují do střední kulové baňky a nesmí propadávat pryžovou destičkou. Kapalina se lije do horní baňky při otevřeném kohoutu. Dlouhou trubicí stéká z horní baňky kapalina do spodní části. Po úplném zaplnění spodní baňky se dostává kapalina do styku s tuhou látkou na pryžové destičce ve střední baňce. Vyvíjený plyn odchází otevřeným kohoutem do promývačky obsahující kapalinu zajišťující čištění a případně i vysušení vzniklého plynu. Je-li nutno vyvíjení plynu přerušit, uzavře se plynový kohout. Vznikající plyn se hromadí ve střední části Kippova přístroje do té doby, než vytlačí veškerou kapalinu do spodní baňky. Díky přetlaku plynu uvnitř Kippova přístroje přebytečná kapalina ze spodní baňky stoupá dlouhou trubicí do horní, zásobníkové baňky. Tím se přeruší styk tuhé fáze s kapalinou v prostřední baňce a zastaví se vyvíjení plynu. Při opětovném otevření plynového kohoutu tlak plynu v prostřední baňce poklesne, kapalina se dostává opět do prostoru s tuhou fází a vyvíjení plynu pokračuje.



Obr. 10.I. Vyvíječe plynů.

Bezprostředně za vyvíječ plynu je žádoucí zařadit "obráceně" zapojenou promývačku jako pojistku. Její funkce je dvojitá. Jednak při náhlém větším vývinu plynu se zde utlumí tlakový ráz a při případném vzniku podtlaku v aparatuře nemůže dojít k přesátí reakční směsi, resp. promývacího roztoku do vyvíječe plynu. Toto nebezpečí hrozí tehdy, jestliže přípravu plynu ve vyvíječi podpoříme dočasným záhřevem reakční baňky a pak kahan odstavíme. Při chladnutí vzniká v reakční baňce podtlak a obsah jednotlivých promývaček může být převeden do předchozích. Vniknutí promývací vody, resp. i chemikálií z reakční baňky do vyvíječe plynu může v lepším případě vést k zastavení reakce. V horším případě může dojít k nežádoucí reakci provázené třeba i výbuchem. Je-li možná volba, používáme jako pojistku širší promývačku, která lépe utlumí případné tlakové rázy. Za pojistku se zařazuje zpravidla další promývačka, kde se připravený plyn suší. Tato promývačka je již zapojena "normálně", tj. plyn je přiváděn do středové trubice, jejíž konec ústí pod hladinu sušící kapaliny. Taktéž upravený plyn dále vedeme do reakční baňky, kde se spotřebovává nebo zde probíhá reakce vyžadující užití námi připraveného plynu jako inertní atmosféry. V řadě případů lze místo reakční baňky opět použít "normálně" zapojenou promývačku. Pokud má připravovaný plyn škodlivé účinky, zařazuje se za reakční baňku ještě jedna promývačka s roztokem vhodné chemikálie, která s případným nadbytečným nezreagovaným plynem reaguje a převádí ho na neškodnou chemikálii (např. nezreagovaný SO_2 se vede do NaOH , Cl_2 do roztoku siřičitanu apod.) Nejčastější chyby při obsluze Kippova přístroje jsou následující:



10.II. Kippův přístroj

- 1) Tuhá látka je nadrcena na příliš malé kousky, ty propadávají do spodní baňky pryžovou přepážkou. Plyn lze sice připravit, ale jeho příprava je nekontrolovatelná. Po uzavření plynového kohoutu uniká ve spodní baňce vznikající plyn středovou trubicí do horní baňky a odtud do prostoru laboratoře.
- 2) Po zavedení kousků tuhé látky do střední baňky se nedostatečně očistí zábrus. Plyn při vyvíjení nekontrolovatelně uniká do prostoru laboratoře, vyvíjení nelze zastavit.
- 3) Při plnění Kippova přístroje kapalinou není otevřený plynový kohout. Vzduch, který je v Kippově přístroji nemůže při plnění odcházet. Vzniklý přetlak brání vstupu kapaliny do prostřední baňky. Nepomůže ani úplné zaplnění horní zásobníkové baňky kapalinou. Naopak! Při následném otevření plynového kohoutu se kapalinou zaplní nejen střední baňka, ale zpravidla i odvodní trubice.

Veškeré promývačky, ať je jejich funkce v celé aparatuře jakákoliv, plníme maximálně do 1/3 jejich objemu. Je vhodnější použít užší promývačky s dlouhou středovou trubicí, která zavádí plyn až ke dnu promývačky. To umožní dlouhodobější styk plynu s kapalinou, se kterou má reagovat, resp. se jí sušit. Pro lepší styk plynu s kapalinou jsou zejména vhodné promývačky opatřené skleněnou fritou na ústí středové trubice. Plyn procházející touto fritou nevytváří velké bubliny a styková plocha reakčních komponent je větší.

Při stavbě aparatury dbáme na těsnost veškerých spojů a na to aby spoje byly co nejkratší. Je nutno si uvědomit, že průchodem nejen kapalinami (promývací, reakční směs atd.), ale i dlouhými hadicemi vzrůstá odpor průchodu plynu. Při jakékoliv netěsnosti pak plyn proudí cestou nejmenšího odporu, tj. netěsností v aparatuře.

10.1.2. Promývání a sušení plynů, jejich přechovávání

Plyn vznikající reakcí tuhé látky s kapalinou s sebou může strhávat drobné částice tuhé fáze. Význam zařízení promývačky s promývací kapalinou je již vizuálně zřejmý např. při přípravě sulfanu reakcí FeS se zředěnou HCl . Již po kratší době vyvíjení je promývací kapalina dosti značně znečištěna částicemi černého FeS .

Pro řadu chemických reakcí je nutno vyvíjený plyn zbavit nejen mechanických nečistot, ale i vlhkosti. Plyn s sebou ve vyvíječi strhává obvykle stopy vlhkosti ve formě vodní páry nebo ve formě jemných kapiček. Plyny se nejčastěji suší v promývačkách naplněných do 1/3 jejich výšky konc. H_2SO_4 . Tato náplň se ale pochopitelně nehodí pro sušení bázičkových plynů (NH_3 apod.) a plynů, které by se koncentrovanou kyselinou sírovou oxidovaly (H_2S , HI , HBr , HCN apod.). Vedle promývaček lze užít též sušících válců a zejména u trubic naplněných vhodným sušidlem jako např. CaCl_2 , CaO , BaO , KOH (s), P_2O_5 apod. Při volbě sušidla je nutně dodržet zásadu, že sušidlo nesmí se sušeným plynem reagovat nebo ho na sebe vázat. Pro nejběžnější sušidla užívaná v laboratoři k sušení plynů platí následující omezení:

Bezvodý chlorid vápenatý. Používá se nejčastěji zrnitý, k sušení plynů i do exsikatorů. Méně vhodný je k sušení HBr , HI , Br_2 . Nepoužitelný je pro NH_3 , HF a alkohol. Regeneruje se žiháním.

Konc. kyselina sírová. Pomocí této kyseliny se běžně suší mnoho plynů a dává se i do exsikatorů. Není použitelná pro NH_3 , H_2S , PH_3 , AsH_3 , HCN , $(\text{CN})_2$, NO a nehodí se k sušení HF a NO . Suší velmi rychle. Hlavní příčinou, proč ji nelze upotřebit k sušení uvedených plynů, jsou její oxidační vlastnosti a v případě bázičkových reagujičích plynů (např. NH_3) její kyselý charakter.

KOH , CaO , BaO . Tyto látky jsou vhodné k sušení indiferentních plynů (NH_3 , PH_3 , N_2O) v sušících trubicích i věžích. Nehodí se pro sušení kyselých reagujičích plynů a O_3 , F_2 a NO . Hydroxid draselný suší v exsikatoru stejně intenzivně jako konc. H_2SO_4 .

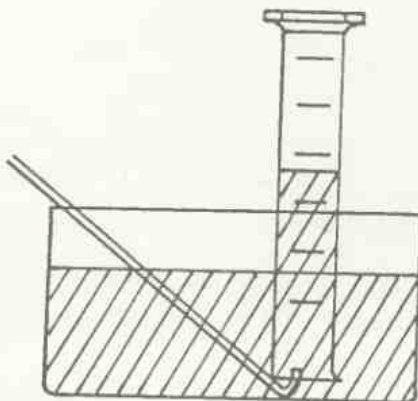
P_2O_5 se hodí k sušení plynů (O_2 , NO_2 , N_2O , NO , CO , PH_3 , AsH_3), méně vhodný je k sušení H_2S , Cl_2 a Br_2 a zcela nevhodný pro HF . Používá se naprášen na skleněné vlně nebo vatě. Suší velmi intenzivně.

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ je účinné sušivo téměř všech plynů včetně NH_3 . Sušené plyny nesmějí obsahovat organické látky, aby při regeneraci sušidla záhřevem za vakua nedošlo k explozi.

Silikagel je gel kyseliny křemičité. Jako indikátor vlhkosti se do něho někdy přidává stopa chloridu kobaltnatého, který je v bezvodé formě modrý a při hydrataci přechází do barvy růžové. Delším zahříváním na 150°C v sušárně se silikagel snadno regeneruje. Hodí se jako náplň do exsikatorů. K sušení plynů, jsou-li snadno zkondenzovatelné (NH_3 , Cl_2), je nevhodný. Nepoužitelný je pro sušení HF .

Bezvodý síran vápenatý je méně známé, ale výborné, neutrální, v řadě kapalin nerozpustné sušivo. Dovede vysušit plyn až na $0,004 \text{ mg H}_2\text{O}$ a 1 dm^3 . Připravuje se dehydratací přírodního změněného sádrovce dvouhodinovým nebo třehodinovým zahříváním na 230 až 250°C . Stejným způsobem se i regeneruje. Suší neobyčejně rychle.

Jak jsme již uvedli, plyny v laboratoři běžně neskladujeme. Proto se zmíníme pouze o jednom jednoduchém zařízení na jímání plynů, který využijete při úlohách 10.3.3. a 10.3.4. při stanovení relativní atomové hmotnosti kovů. Je jím tzv. pneumatická vana. Skládá se ze zábrusové lahve (odměrného válce) a vlastní pneumatické vany (větší krystalizační miska) (obr. 10.III.).



Obr. 10.III. Pneumatická vana.

Zábrusovou lahev naplníme zcela vodou, uzavřeme zátkou a vložíme hrdlem dolů do pneumatické vany. Po upevnění lahve do držáku odstraníme zátku. Do hrdla lahve zavedeme zahnutou přívodní trubici plynu. Při přívodu plynu se tento hromadí v lahvi a vytlačuje odpovídající množství vody do pneumatické vany. Ze znalosti teploty a tlaku v laboratoři a objemu, který plyn v nádobě zaujímá můžeme s užitím stavové rovnice určit látkové množství skladovaného plynu. Místo zábrusové lahve lze užít i např. odměrného válce, což usnadní odečítání objemu plynu.

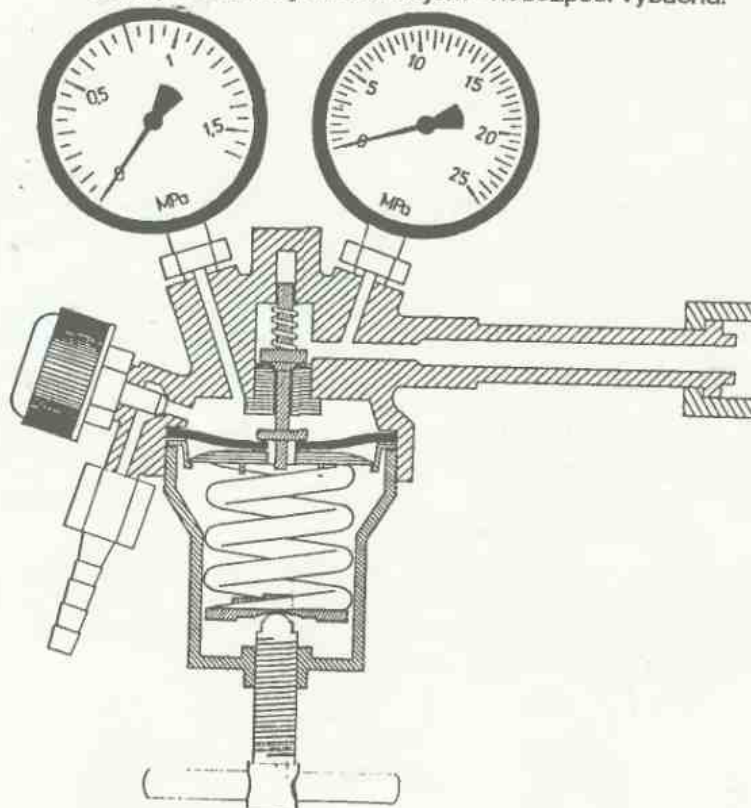
10.2. Stlačené plyny

Technické plyny, které se běžně užívají ve větším měřítku v laboratořích a v provozech (Ar , N_2 , H_2 , O_2 ...) jsou dodávány v ocelových tlakových lahvích. Aby se zabránilo jejich záměně, je každá tlaková lahev označena v horní části u ventilu specifickým barevným pruhem podle toho, jaký plyn obsahuje (Tab 10.1.). Z důvodů vyšší bezpečnosti jsou navíc ventily k lahvím s hořlavými plyny opatřeny levotočivým závitem, s nehořlavými plyny pravotočivým závitem. Rovněž z důvodů bezpečnosti musí být každá tlaková láhev zajištěna proti pádu a přehřívání. Tlakové nádoby jsou totiž plněny na tlak 15 MPa a při neopatrné manipulaci, resp. požáru by mohlo dojít k explozi.

Tabulka 10.1.
Barevné značení tlakových nádob plněných nejběžnějšími plyny

| Plyn | Poznávací barva |
|---------------|-----------------|
| H_2 | červená |
| O_2 | modrá |
| N_2 | zelená |
| CO_2 | černá |
| NH_3 | fialová |

Ventily se nesmějí mazat olejem - nebezpečí výbuchu!



Obr. 10.IV. Schéma redukčního ventilu.

Plyn se z tlakové lahve odebírá pomocí redukčního ventilu opatřeného 2 manometry (Obr. 10.IV.). Prvý, bližší k tlakové nádobě ukazuje okamžitý tlak v ocelové lahvi, druhý tlak výstupní. Hlavní ventil na tlakové nádobě smíme otevřít teprve poté, co jsme stavěcí šroub kuželového ventilu (ve spodní části redukčního ventilu) vyšroubovaly otáčením doleva tak, že cítíme, že netlačí na regulační pružinu. Po pozvolném otevření

hlavního ventilu utahujeme postupně stavěcí šroub kuželovitého ventilu tak dlouho, až druhý manometr ukazuje požadovaný tlak, při kterém chceme plyn odebírat. Otevřením uzavíracího ventilu (nejdále od lahve na výstupní trubici) můžeme kontinuálně a hlavně bezpečně odebírat plyn o tlaku, který jsme nastavili na druhém ventilu.

Obdobně jako u vyvíječe plynu i zde nevedeme plyn z tlakové nádoby přímo do reakční baňky, nýbrž mezi ocelovou lahev a reakční nádobu zařazujeme jako pojistku obráceně zapojenou prázdnou promývačku a další normálně zapojenou promývačku naplněnou z části promývací kapalinou.

10.3. Úkoly a příklady

10.3.1. Příprava sody Solvayovým postupem

Vždy max. 5 studentů staví jednu aparaturu pro vyvíjení CO_2 (Kippův přístroj plněný kusovým CaCO_3 a zředěnou HCl (1:1), pojistka, promývačka s H_2O). Každý student si připraví do promývačky 40 ml 8% roztoku NH_4OH , do kterého přidá 10 g NaCl . Promývačky s reakční směsí se s použitím T trubic napojí paralelně k vyvíječi CO_2 a na výstupu uzavřou gumovou zátkou. Poté se za třepání sytí reakční směs za mírného přetlaku CO_2 dokud nevznikne málo rozpustný NaHCO_3 (během sycení občas odzátkovat promývačku). NaHCO_3 se prudce odsaje, promyje malým množstvím ledové H_2O (cca 5 ml) a etanolu (cca 10 ml) a vysuší při 100°C . Na závěr se NaHCO_3 převede žiháním v porcelánovém kelímku na mírném plameni na Na_2CO_3 , který se zváží a odevzdá.

10.3.2. Příprava $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

Vždy max. 5 studentů staví aparaturu pro vyvíjení H_2S (Kippův přístroj plněný FeS a zředěnou HCl (1:1), pojistka, promývačka s H_2O). Každý student převede do své promývačky 35 ml 10% NH_4OH a přidá 2,5 g $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Jednotlivé promývačky s reakční směsí se připojují sériově za sebou. Během zavádění H_2S do reakční směsi roztok nejprve zčervená a asi po 1/2 hodině sycení z něho vypadnou krystalky $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Ty se odsají na Büchnerově nálevce, promyjí malým množstvím etanolu a usuší mezi filtračními papíry.

10.3.3. Stanovení relativní atomové hmotnosti zinku

Každý student sestaví aparaturu podle schematu na obr. 10.V. Zkumavku naplní asi do tří čtvrtin zředěnou HCl (1:1), vhodí do ní přesně zvážené granule zinku o hmotnosti 1,5 - 2 g a okamžitě uzavře. Uvolňovaný vodík se shromažďuje ve válci. Dosáhne-li objem vodíku asi 80% objemu válce, vyvíjení se přeruší otevřením zkumavky a vlitím jejího obsahu do 250 ml vody. Nezareagovaný zinek se opláchne, vysuší a přesně zváží. Vertikálním posunem válce se vyrovnají hladiny vody ve válci a v misce a co nejpřesněji odečte objem vodíku. Pokud je objem vyvinutého plynu natolik malý, že nelze vertikálním posunem válce hladiny vody ve válci a misce vyrovnat, odečteme co nejpřesněji i rozdíl výšek hladin vody ve válci a misce (h). Tlak vyvinutého vodíku $p(\text{H}_2)$ v Pa stanovíme podle vztahu

$$p(\text{H}_2) = p(\text{atm}) - p(\text{H}_2\text{O}) - h(\text{H}_2\text{O}) \cdot 98,1 \quad (10.20)$$

kde $p(\text{atm})$ je atmosferický tlak v laboratoři v Pa, $p(\text{H}_2\text{O})$ je tenze vodní páry při teplotě v laboratoři (viz Tab. 10.2) a $h(\text{H}_2\text{O})$ je rozdíl výšek hladin vody ve válci a misce v cm.

Tabulka 10.2.

Teplotní závislost tenze vodní páry v rozmezí $15 - 30^\circ\text{C}$.

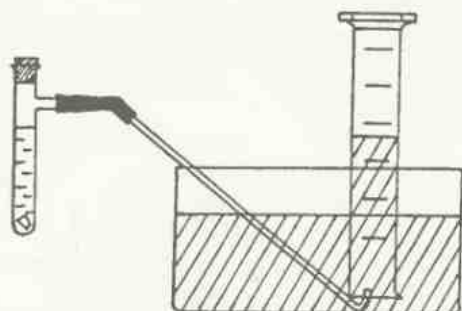
| teplota ($^\circ\text{C}$) | tenze par (Pa) | teplota ($^\circ\text{C}$) | tenze par (Pa) |
|------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|
| 15 | 1700 | 23 | 2810 |
| 16 | 1820 | 24 | 2980 |
| 17 | 1940 | 25 | 3170 |
| 18 | 2060 | 26 | 3360 |
| 19 | 2200 | 27 | 3560 |
| 20 | 2340 | 28 | 3780 |
| 21 | 2490 | 29 | 4000 |
| 22 | 2640 | 30 | 4240 |

Z údajů: a) objem vyloučeného vodíku

b) teplota v laboratoři

c) tlak vyvinutého H_2

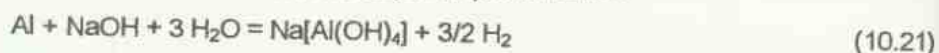
se vypočte pomocí stavové rovnice ideálního plynu množství vyvinutého vodíku. Z hmotnosti zareagovaného Zn a na základě faktu, že 1 mol vodíku vznikne reakcí jednoho molu zinku s kyselinou, se vypočte hodnota relativní atomové hmotnosti zinku. Nalezená hodnota se porovná s hodnotou tabelovanou a případná odchylka se diskutuje.



Obr. 10.V. Schéma aparatury pro stanovení hmotnosti zinku.
 1 - zkumavka s bočním vývodem,
 2 - válec 250ml
 3 - krystalizační miska,
 4 - skleněná trubička

10.3.4. Stanovení relativní atomové hmotnosti hliníku

Obdobně jako v předchozí úloze sestavte jednoduchou aparaturu podle schematu na obr. 10.5. Zkumavku naplňte asi do tří čtvrtin 10% roztokem NaOH a vnesťe do ní ústřížek hliníkové folie, jejíž plochu co nejpřesněji změřte. Zkumavka se okamžitě uzavře. Hliník se rozpouští podle reakce



a uvolňovaný vodík se shromažďuje ve válci. Doporučená plocha folie pro válec 250 ml je 5 cm^2 při plošné hmotnosti $0,028 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$, případně bude upřesněna vyučujícím. Vertikálním posunem válce se vyrovnají hladiny vody ve válci a v misce a co nejpřesněji odečte objem vodíku. Pokud je objem vyvinutého plynu natolik malý, že nelze vertikálním posunem válce hladiny vody ve válci a misce vyrovnat, odečteme co nejpřesněji i rozdíl výšek hladin vody ve válci a misce (h).

Z údajů: a) objem vyloučeného vodíku
 b) teplota v laboratoři
 c) tlak vyvinutého H_2 stanovený podle vztahu (10.20)

se vypočte pomocí stavové rovnice ideálního plynu množství vyvinutého vodíku. Na základě stechiometrické rovnice a hmotnosti zreagovaného Al se vypočte hodnota relativní atomové hmotnosti hliníku. Nalezená hodnota se porovná s hodnotou tabelovanou a případná odchylka se diskutuje.

10.3.5. Příprava amoniaku z jeho vodného roztoku, příprava síranu amonného

V úvodu kapitoly jsme popsali způsob přípravy amoniaku jeho vytěsněním z amonných solí působením silných netěkavých zásad. Amoniak lze ale v laboratoři připravit jeho pouhým vyvařením z komerčně dostupného vodného roztoku, který se dodává v koncentracích 24-26 hm.% NH_3 . Rozpustnost amoniaku ve vodě klesá se vzrůstající teplotou a zahříváním jeho vodného roztoku lze postupně z roztoku vypudit veškerý amoniak. V této práci bude takto uvolněný amoniak zachycován v roztoku kyseliny sírové za vzniku síranu amonného. Postup napodobuje v průmyslové praxi používaný postup výroby této významné anorganické sole. Síran amonný se vyrábí při odstraňování NH_3 ze surových průmyslových plynů (svítiplyn, koksárenský plyn, produkty zplyňování uhlí apod.) jejich propíráním roztokem kyseliny sírové.

Vlastní příprava síranu amonného se provádí v aparatuře podle Obr.10.VI. a lze ji popsat rovnicí



Pracovní postup:

V malé kádince (100 -150 ml) připravíme opatrným ředěním směs 10 ml vody a 10 ml konc. H_2SO_4 (96%). Vzniklou zředěnou kyselinu sírovou vychladíme ve vodě s ledovou tříští. Do destilační baňky o objemu 250 ml předložíme vypočtené množství 24% NH_3 zvětšené o 20% nadbytek oproti teorii. Sestavíme aparaturu podle obr. 10.VI., přičemž dbáme na dokonalou těsnost všech zábrusů i pryžových spojů. Zejména musíme dbát na to, aby rozšířený okraj nálevky sahal po celém obvodu těsně pod hladinu kyseliny. Po sestavení aparatury a jejím schválení vyučujícím zvolna zahříváme roztok amoniaku ve varné baňce. Unikající vodní páry v chladici kondenzují a stékají zpět, zatímco páry amoniaku procházející spojovací trubičkou do kádinky s kyselinou. Obsah této kádinky, umístěné v chladicí lázni, krouživými pohyby pravidelně promícháváme, aby se přiváděný amoniak co možná kvantitativně pohlcoval. Obsah kádinky vylučováním krystalického síranu amonného postupně houstne. V zavádění amoniaku pokračujeme tak dlouho, až kapka vzorku vyjmutá tyčinkou z reakční směsi vykazuje mírně alkalickou reakci (kontrola pH papírkem). Veškerá kyselina sírová je pak zneutralizována. Mírný nadbytek par amoniaku není na závadu, protože v průběhu

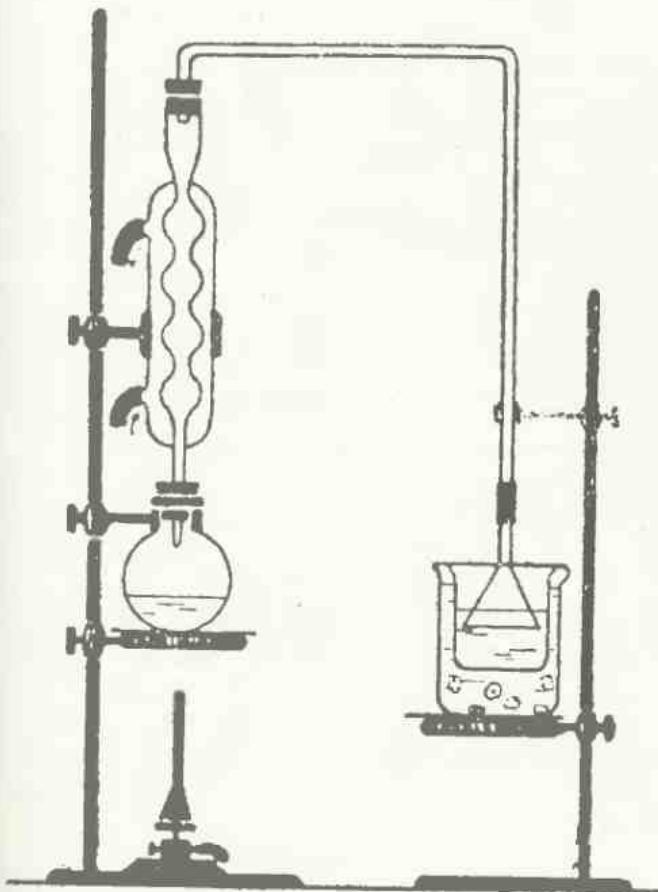
izolace produktu vytěká. Ukončíme záhřev varné baňky a snížíme kádinku se suspenzí tak, aby produkt nemohl být podtlakem vznikajícím při chladnutí aparatury nasát vyvíjecí trubicí do aparatury.

Po dokonalém ochlazení v ledové lázni odsajeme vyloučený produkt na Büchnerově nálevce, sejmem z filtru na hodinové sklo a usušíme v sušárně při teplotě do 110°C.

Odpařením matečného louhu lze získat další podíl produktu.

Rozpustnost $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

| t [°C] | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / 100 g vody | 70,21 | 75,16 | 80,80 | 87,21 | 94,30 | 102,13 |



Obr. 10.VI. Aparatura na přípravu síranu amonného.

10.3.6. Příprava dodekahydrátu síranu draselno-chromitého

Tuto sloučeninu, nazývanou též kamencem draselno-chromitým, připravíme redukcí dichromanu draselného oxidem siňčitým v přítomnosti kyseliny sírové:



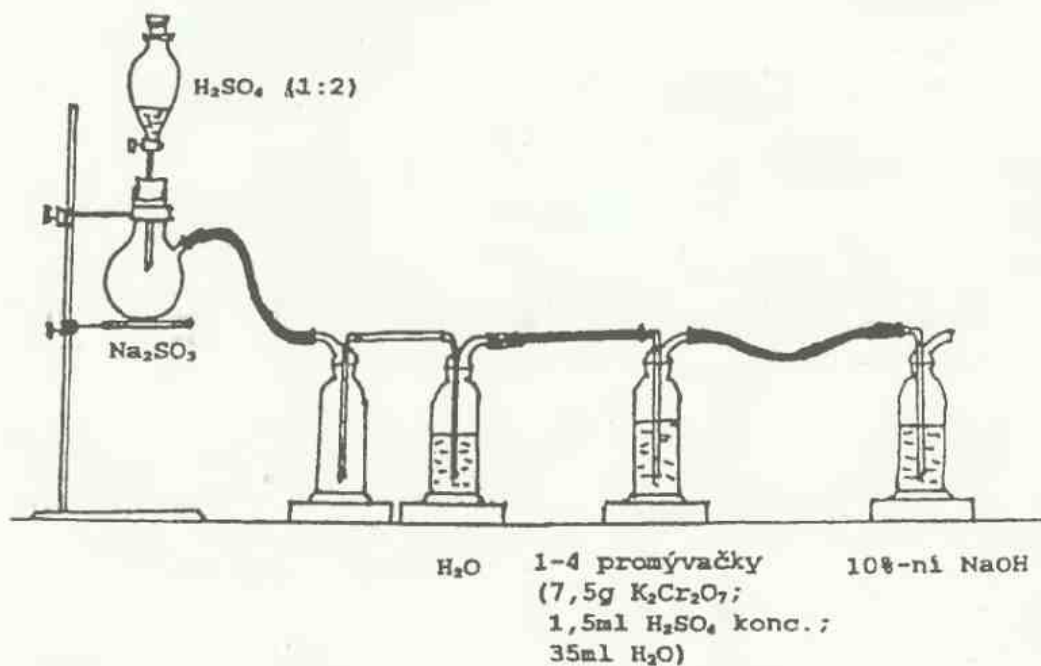
Pracovní postup:

Do úzké promývačky vneseme 7,5 g jemně rozetřeného dichromanu draselného a přilijeme roztok 1,5 ml koncentrované kyseliny sírové ve 35 ml vody (malý nerozpuštěný zbytek není na závadu). Roztok sytíme oxidem siňčitým za současného chlazení promývačky ledovou vodou a občas jej protřepeme. Konec reakce je dán přechodem původní oranžové barvy roztoku na čistě zelenou. Po skončení redukce přelijeme roztok do menší kádinky a necháme týden volně krystalizovat ve skřínce.

Příprava SO_2

Příprava SO_2 spočívá ve vytěsňování nestabilní H_2SO_3 z roztoku siňčitanu silnější minerální kyselinou. Vznikající H_2SO_3 se ihned rozkládá na SO_2 a H_2O . Celý pochod lze vyjádřit dříve uvedenou rovnicí 10.5.

Oxid siňčitý připravují společně 3-4 posluchači. Sestaví aparaturu dle obr. 10.VII, sestávající z dvouhrdlé baňky na níž je nasazena dělička a dvou promývaček zapojených za sebou. První promývačka je zapojena jako pojistka, druhá obsahuje vodu. Pak už následují za sebou promývačky s roztoky určenými k redukci. Na konci aparatury je zařazena promývačka zaplněná přibližně do 1/3 výšky 10%-ním roztokem NaOH. Zde dochází k chemické likvidaci aparaturou případně prošlého a nezreagovaného SO_2 jeho neutralizací. Do dvouhrdlé baňky se předloží technický siňčitan sodný v množství 25 g na každý redukovaný roztok a zvlhčí se stejným množstvím vody. Z děličky se pňkapává zředěná kyselina sírová je reguluje rychlostí pňkapávání zředěné kyseliny sírové. Po skončení redukce zředíme obsah baňky vodou a vylijeme do kanálu určeného pro tyto účely.



Obr. 10.VII. Schéma aparatury pro přípravu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

10.4. Kontrolní otázky

1. Vysvětlete stručně funkci Kippova přístroje.
2. Vysvětlete funkci "obráceně" zapojené promývačky, která se obvykle zařazuje za vyvíječe plynu.
3. Pro sušení kterých z následujících plynů nelze a proč použít konc. H_2SO_4 ? a) Cl_2 , b) NH_3 , c) H_2S , d) SO_2 , e) HI .
4. Na jaký tlak jsou plněny tlakové nádoby?
5. Vysvětlete funkci jednotlivých částí redukčního ventilu.
6. Napište rovnice popisující likvidaci přebytečného SO_2 jímáním v promývačce s NaOH a Cl_2 jímáním v promývačce s SO_3^{2-} .

11. Reakce při vyšších teplotách

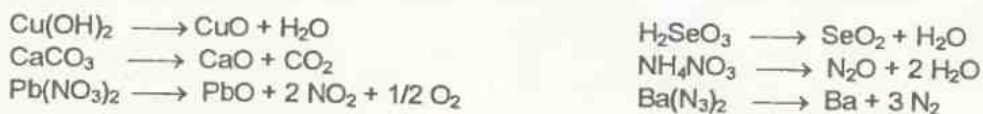
Do této skupiny reakcí řadíme procesy, které probíhají při teplotách výrazně vyšších než jsou teploty, které používáme při práci s vodnými roztoky. Mezi procesy probíhající při vyšších teplotách řadíme především

- dehydratace látek
- tepelné rozklady
- slinování
- tavicí procesy a reakce v taveninách

Mnohé z těchto reakcí mají zásadní preparativní význam nejen proto, že reakce probíhají za vyšších teplot podstatně rychleji, nýbrž hlavně proto, že je možno takto připravit látky, které za nižších teplot, nebo ve vodných roztocích, připravit nelze. Významná je i ta okolnost, že takto, na suché cestě, lze připravit látky, které bychom třeba obtížně zbavovali rozpouštědla. Jako příklad můžeme uvést přípravu chloridu chromitého. Rozpouštěním oxidu či hydroxidu chromitého v kyselině chlorovodíkové získáme vždy pouze hydrát chloridu chromitého zelené barvy, který bez rozkladu nelze dehydratovat na bezvodou sůl. Bezvodý chlorid chromitý ve formě růžovofialových listkových krystalů získáme výhradně na suché cestě, např. reakcí oxidu chromitého s chloridem uhličitým při teplotách nad 400°C.

Dehydrataci je možno v laboratoři připravit řadu bezvodých solí hlavně nízemocných iontů (jedno- a dvojmocných) jinak běžně dostupných jako hydráty. Náleží sem např. získávání bezvodého chloridu vápenatého (známého jako výborné sušivo) žháním jeho hydrátu, příprava bezvodého síranu měďnatého, vápenatého či sodného, též používaných pro svou inertnost k sušení organických látek. Dehydratace obvykle proběhne dostatečně rychle při teplotách 150 - 200°C a je možno ji provádět i v běžných teplovzdušných sušárnách, spíše vyjimečně je nezbytné žhání v misce či trubici. Dehydratace se významně urychlí, je-li prováděna ve vhodné aparatuře při sníženém tlaku.

Preparativně často užívané tepelné rozklady jsou v principu velmi jednoduché. Jako výchozí sloučeniny se použije látka za vyšších teplot nestabilní, která se rozkládá na očekávaný produkt. Metody lze užít k přípravě oxidů a hydroxidů či solí, k přípravě některých plynů, ba i prvků. Je třeba mít však na paměti, že výchozí sloučenina by měla být co nejčistší, neboť případné nečistoty mohou kontaminovat produkt. Rovnice uvádějí několik typických příkladů:



Další metodou, významnou spíše z technického než laboratorního hlediska, je slinování. Zde reakční směs zahříváme na teplotu nižší než je teplota tání celé směsi, ovšem dostatečnou k uskutečnění reakce prakticky v tuhé fázi. Připravují se tak např. tak významné produkty jako cement, karbid křemíku, keramické produkty ap. Slinování má též význam analytický při rozborech některých křemičitanů.

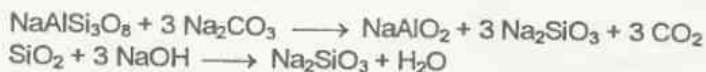
Nejdůležitější skupinou reakcí za vyšších teplot jsou bezesporu reakce v taveninách, mimořádně významné jak v technologické praxi (výroba skla, oceli, hliníku ap.), tak i v laboratoři. Tavení má značný význam také v analytické chemii, protože řadu látek je možno analyzovat po převedení do rozpustné formy pouze pomocí tavicích procesů.

11.1. Druhy tavení

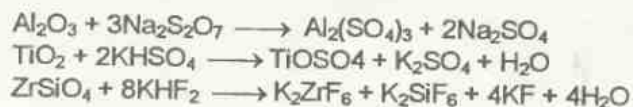
Tavné procesy bývají obvykle rozdělovány do dvou skupin podle toho, zda při nich dochází pouze ke změnám koordinačních poměrů (beze změn oxidačních čísel prvků), či zda při reakci v tavenině probíhají též změny oxidačně-redukční.

11.1.1. Tavení alkalická a kyselá

Do této skupiny patří především acidobazické reakce v taveninách, při nichž nedochází ke změně oxidačních čísel prvků v reagujících sloučeninách. Podle druhu použitého tavidla se dělí na tavení alkalické a kyselá. Při alkalickém tavení se jako tavidlo používají převážně uhličitany (samotné nebo ve směsích), hydroxidy, resp. oxidy alkalických kovů, především sodíku a draslíku. Alkalické tavení se používá hlavně pro převádění do rozpustné formy sloučenin těch prvků, které tvoří kyselá až amfoterní oxidy:



Při kyselém tavení se jako tavidlo používají především hydrogensíraný, disíraný, někdy též hydrogendifluoridy alkalických kovů, např.:

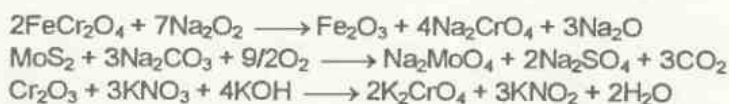


Jde-li o tavidlo kyselé či alkalické, o tom nerozhoduje pH jeho roztoku, nýbrž funkce tavidla v reakci. Kyselé tavidlo působí vůči reakčnímu partnerovi v reakci jako kyselina - dodává anion. zásadité tavidlo naopak dodává kation do produktu. Z tohoto hlediska běžné tavidlo borax - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ reaguje sice ve vodném roztoku alkalicky, při tavení však vystupuje jako tavidlo kyselé:



11.1.2. Tavení oxidačně-redukční

Nejběžnějším tavným procesem provázeným oxidačně-redukčními změnami je alkalické oxidační tavení, kde se vedle alkalického tavidla použije přídavek vhodného oxidovadla. Nejčastěji používanými oxidovadly v tomto případě bývají KNO_3 , KClO_3 , Na_2O_2 , síra, kyslík ap.:



Mezi oxidačně-redukční tavné procesy je možno zařadit také syntetické reakce v taveninách, metalotermické reakce, a j., např.:



11.2. Zařízení a materiály používané při práci za vyšších teplot

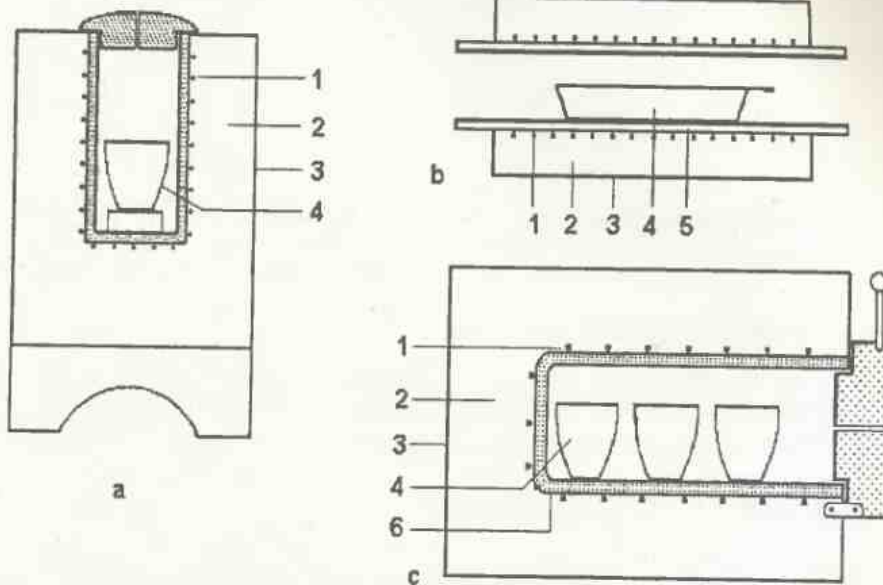
Reakce při vyšších teplotách se provádějí nejčastěji v miskách, kelímcích, lodičkách nebo ampulích. Potřebná energie na roztavení se dodává reakční směsi obvykle ve formě energie tepelné. Jako zdroje tepla se používá zpravidla hořící plyn v kahanech či hořácích, nebo elektrický proud v odporových pickách. Běžně se používají pícky kelímkové, trubkové či muflové (viz schema na obr. 11.1.).

Nejčastěji používané materiály pro práci za vyšších teplot jsou v následující tabulce:

| materiál | max.teplota | Použití |
|------------------------------------|-------------|----------------------------------|
| porcelán | 1100-1300°C | kelímky, lodičky, trubice, misky |
| křemen (SiO_2) | 1200°C | kelímky, trubice, ampule, vata |
| korund (Al_2O_3) | 1800°C | kelímky, lodičky, trubice, vata |
| BeO , ZrO_2 | 2400°C | kelímky, lodičky |
| grafit | 2300°C | kelímky, lodičky |
| platina | 1700°C | kelímky, lodičky |
| Fe, Ni | 1400°C | kelímky, misky |

Je však nezbytné připomenout, že pro jednotlivé druhy tavení či reakcí za vyšších teplot se sice používají tepelně velmi odolné materiály, ale roztavené látky v nich zpracovávané je mohou silně narušovat. To je zvláště aktuální u nádobí z platiny, které je velmi drahé. V tabulce proto krátce shrnujeme typy reakcí pro běžné materiály vhodné, či naopak nevhodné (materiál porušující).

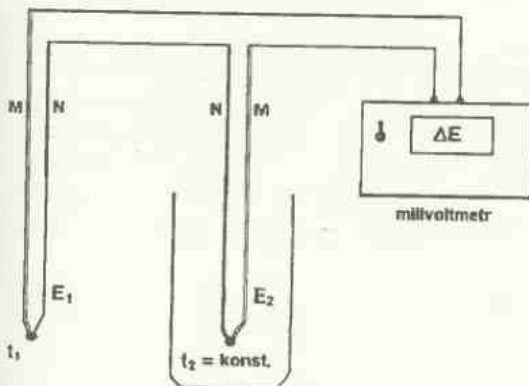
| materiál | vhodné pro | Nevhodné pro |
|--|--|---|
| platina | tavení s KHF_2 , CO_3^{2-} , BO_2^- tavení s HSO_4^- , odkuřování kyselin, elektrody pro elektrolýzu | redukce uhlíkem nebo žihání v redukční atmosféře, žihání se sírou nebo sloučeninami S, tavení směsí, obsahujících Pb, Sn, Bi, Ga, As, Sb, Cu, Ag a j. |
| Ni, Fe porcelán, SiO_2 grafit | alkalická oxidační tavení kyselá tavení (kromě KHF_2) tavení kovů netvořících karbidy, elektrody pro elektrolýzu | kyselá tavení alkalická tavení oxidační tavení |



Obr. 11.1. Schema elektrické odporové pírky a) kelímkové b) trubkové c) muflové
 1 - elektrické odporové topení (spirála) 2 - izolace (MgO, asbest, minerální vata ...)
 3 - kryt (obvykle plechový) 4 - kelímek (lodička) s reakční směsí
 5 - trubice (křemen, porcelán, korund ...) 6 - mufle (šamot)

11.3. Měření vyšších teplot

Při provádění reakcí za vyšších teplot je nezbytnou podmínkou měření reakční teploty. Běžné rtuťové teploměry jsou kalibrovány do 350°C, velmi vzácnými galliovými teploměry lze měřit až do teploty 600°C. Pro měření vyšších teplot se proto běžně využívá poznatku, že na spoji dvou různých kovů, tzv. termočlánek, vzniká termoelektrické napětí E , jehož velikost je dána kromě druhu kovů též jeho teplotou. Praktické uspořádání měření ukazuje schema:



Na spoji dvou kovů M a N vzniká při teplotě t_1 termoelektrické napětí E_1 , při teplotě t_2 pak napětí E_2 . Jejich rozdíl ΔE , který je úměrný rozdílu teplot $t_1 - t_2$, se měří milivoltmetrem.

Udržíme-li teplotu spoje t_2 konstantní (např. v ledu, kdy $t_2 = 0$), je možno měřit rozdíl teplot $t_1 - t_2$ měřením rozdílu napětí $\Delta E = E_1 - E_2$. Pro běžná měření (nevadí-li kolísání teploty laboratoře) je možno termočlánek 2 vypustit a naměřené termoelektrické napětí E je pak úměrné rozdílu teploty termočlánek a teploty laboratoře. V současnosti jsou dostupné přístroje, mající automatickou vnitřní kompenzaci teploty okolí a nastavení citlivosti podle typu termočlánek. Ty pak ukazují na displeji teplotu přímo ve °C. Příkladů běžných termočláneků, jejichž maximální teploty použití a průměrnou citlivost udává tabulka

| materiál termočlánek | t (°C) | $\Delta E/100^\circ$ (mV) |
|-----------------------------------|----------|---------------------------|
| Pt - slitina PtRh(10%Rh) | 1700 | 0,68 |
| Ni - slitina NiCr(20%Cr,80%Ni) | 1100 | 4,04 |
| Fe - konstantan(55%Cu,44%Ni,1%Mn) | 800 | 5,40 |

V mnoha případech je možno získat dostačující odhad reakční teploty z barvy světla emitovaného žháným předmětem. Pro takový odhad je možno užít následující tabulky:

| barva předmětu | teplota °C |
|---------------------------|------------|
| první náznak tmavočervené | 550 |
| tmavočervená | 650-700 |
| třešňově červená | 850 |
| jasně oranžová | 1000 |
| svítivě žlutá | 1200 |
| oslnivě bílá | >1300 |

11.4. Úkoly

11.4.1. Příprava chromanu draselného z oxidu chromitého

Do železného kelímku navážíme 2,5 g dobře rozetřeného oxidu chromitého a promícháme s 5 g uhličitanu draselného a 5 g dusičnanu draselného. Kelímek umístíme do trianglu, přikryjeme víčkem a žiháme co nejintenzivněji 60 minut, nebo tak dlouho, až reakční směs přejde z barvy zelené do oranžové. V tavenině probíhá reakce



Rovnici vyčíslete.

Po vychladnutí kelímek vyloučíme co nejmenším množstvím horké destilované vody (ne více než 75 ml) a výluh zfiltrujeme. Získaný čirý žlutý filtrát zahustíme na krystalizační stupeň a ochladíme nejprve pod vodou, potom v ledové lázni. Žluté krystaly produktu zfiltrujeme na fritě nebo malé Büchnerově nálevce, promyjeme co nejmenším množstvím ledové vody a ostře odsajeme. Produkt vysušíme v sušárně, matečný luh slejeme do připravené nádoby.

Při tavení je nutno používat brýle !!!

11.4.2. Příprava kamence draselnohlinitého z oxidu hlinitého

Do porcelánového kelímku navážíme 1,5 g dobře rozetřeného oxidu hlinitého s teoretickým množstvím hydrogensíranu draselného, které zvýšíme o 2 g. Kelímek umístíme do trianglu a začneme zahřívat. V tavenině probíhá reakce, kterou lze popsat rovnicí:



Rovnici vyčíslete.

Zpočátku, pokud se uvolňuje voda, zahříváme velmi zvolna. Teprve potom, až roztavená směs přestane pění a opět tuhne, teplotu zvolna zvyšujeme a žiháme dalších 20 minut. Kelímek necháme alespoň 10 minut vychladnout a pak ho vložíme do kádinky a vyloučíme za horka cca 60 ml destilované vody okyselené 0,5 ml konc. kyseliny sirové. Získaný kalný roztok se zfiltruje, odpaří na poloviční objem a nechá krystalovat volným chladnutím. Na závěr je možno produkt dochladiť v ledové vodě. Bílé krystaly produktu se odsají a překrystalují v 25 ml destilované vody, okyselené kapkou konc. kyseliny sirové. Produkt se suší na vzduchu, ne v sušárně. Nechá-li se roztok chladnout zvolna, získají se dobře vyvinuté lesklé oktaedrické krystaly kamence o složení $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Při tavení je nutno používat brýle a pracovat v digestoň (dýmy SO_3) !!!

11.4.3. Stanovení obsahu chromu v chromitové vyzdívce

Vzorek vyzdívky se jemně rozetře a přesně se odváží asi 2 g. Navážka se smíchá s 3,0 g peroxidu sodného a 2 g NaOH a vnese se do železného kelímku. Kelímek se umístí do trianglu a počne se žihat kahanem. Tavenina se občas promíchá opatrným kroužením kelímkem v kleštích. V tavenině probíhá reakce



Rovnici vyčíslete.

Po dvacetiminutovém tavení se směs nechá vychladnout a vyloučí se v kádince cca 100 ml horké vody. Výluh se zfiltruje do čisté kádinky a zbytek na filtru (Fe_2O_3 a nečistoty) se promyje destilovanou vodou.

Čirý žlutě zbarvený filtrát se 10 minut povaří (odstranění zbytku peroxidů) a teprve potom(!) okyselí konc. kyselinou octovou na pH = 5,5 - 6 (po dávkách max. 0,5 ml, celková spotřeba činí 5-6 ml).

Okyselená směs se opět povaří (odstranění CO_2 , tj. zabránění srážení BaCO_3 , který je nerozpustný).

Do výsledného roztoku se po kapkách přidá roztok 1,5 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 30 ml destilované vody. Vylučuje se žlutá sraženina podle rovnice



Po ukončení srážení musí být roztok nad sraženinou bezbarvý. Sraženinu převedeme kvantitativně na předem zvážený filtr a promyjeme destilovanou vodou. Promytý filtr se sraženinou se přenese na hodinové sklo, vysuší v sušárně při 100 °C a zváží. Z hmotnosti BaCrO₄ se vypočte obsah chromu ve vzorku. Produkt se převede do zkumavky a odevzdá.

Při tavení nutno používat brýle !!!

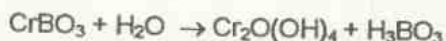
11.4.4. Příprava smaragdové zeleně

Do kelímku dáme dobře promíchanou a rozetřenou směs 2,2 g dichromanu draselného a 6 g kyseliny trihydrogenborité. Kelímek se žihá tak dlouho, až původně tmavěoranžová silně pěnicí hustá tavenina přejde na čemzelený tuhý produkt. Přitom probíhá reakce



Rovnici vyčíslete.

Protavený produkt v kelímku se nechá vychladnout a za varu se vyluhuje asi 150 ml destilované vody. Přitom probíhá hydrolytická reakce



Rovnici vyčíslete.

Zelená suspenze se zfiltruje na malé Büchnerově nálevce, promyje destilovanou vodou a vysuší v sušárně při 100 °C. Smaragdově zeleně zbarvený produkt, nazývaný též Guignetova zeleně, se převede do zkumavky, zváží a odevzdá. Výtěžek se blíží teorii, vztaženo na chrom.

11.5. Otázky a příklady

- 1) Jaké jsou přednosti reakcí na suché cestě.
- 2) Uveďte důležité výroby, používající reakce za vyšších teplot.
- 3) Jaké druhy tavení znáte? Uveďte příklady a popište je rovnicemi.
- 4) Uveďte materiály používané při práci za vyšších teplot.
- 5) Proč nelze použít Pt-kelímek k redukci síranů uhlíkem?
- 6) Vysvětlete, proč tavení s KHF₂ nelze provádět v porcelánovém kelímku.
- 7) Jaký je princip měření teploty termočlánkem?
- 8) Jaká je teplota taveniny, ukazoval-li termočlánek Pt/PtRh napětí přesně 6 mV?
- 9) Bude hliník zahřátý na bod tání vydávat viditelné záření? Jaké záření vydává právě roztavená měď?
- 10) Korund je průměrný vodič tepla. Korundová vata je však výborný izolant. Vysvětlete.
- 11) Kolik g kamence draselnohlinitého teoreticky vznikne z 1 g Al₂O₃? Kolik g KHSO₄ je na to teoreticky třeba?
- 12) Proč se nesmí okyselit roztok chromanu před vyvařením zbytku peroxidů?
- 13) Z 1 g chromitové vyzdívky se získalo 0,86 g BaCrO₄. Kolik % Cr₂O₃ obsahovala vyzdívka?
- 14) Který typ pícky je nejvhodnější pro práci v atmosféře inertního plynu?

12. Příprava solí

Soli představují mimořádně rozsáhlou a významnou třídu anorganických sloučenin. Vesměs se jedná o sloučeniny iontové, v nichž lze rozlišit kation, který formálně nebo fakticky pochází od nějaké zásady, a anion, který opět formálně nebo fakticky pochází od nějaké kyseliny. I když ve speciálních případech jsou vybrané látky solné povahy připravovány též přímou syntézou z prvků (ZnSe, Ca₃P₂, BiI₃ apod.), významná část solí je připravována ve vodných roztocích reakcemi acidobazické povahy. Průběh acidobazických reakcí se sleduje zjišťováním kyselosti a zásaditosti reakčních směsí. V prototropních rozpouštědlech, mezi něž voda patří, se k vyjadřování kyselosti používá Sørensenův vodíkový exponent, který je definován vztahem

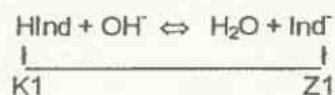
$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

nebo zjednodušeně náhradou aktivity látkovou koncentrací

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Při přípravě solí se ke kontrole acidity reakčních směsí používají nejrůznější acidobazické indikátory, resp. indikátorové papírky.

Nejběžnější acidobazické indikátory představují podle svého chemického složení azobarviva (dimethylová žlut, methyloranž, methylčerven, kongočerven aj.), ftaleiny (fenoftalein, o-krezolftalein, thymolftalein), sulfonftaleiny (bromthymolová modř) a trifenylmethanová barviva (pentamethoxylová červen). Svou chemickou povahou představují indikátory slabé kyseliny nebo slabé zásady, které se změnou acidity prostředí přecházejí na příslušný druhý člen konjugovaného páru (anion kyseliny nebo kation zásady). Podstatu indikátorové funkce představuje skutečnost, že obě součásti konjugovaného páru, obecně např.



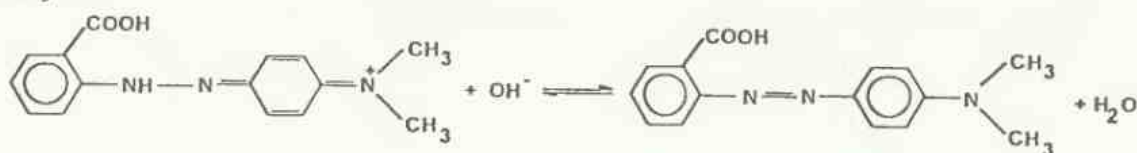
jsou výrazně odlišně zbarveny. Ke změně zbarvení dochází v rozsahu 1,5-2 jednotek pH, kterou označujeme jako oblast barevného přechodu. Střed tohoto intervalu představuje situaci, kdy polovina kyselého indikátoru je právě přeměněna na konjugovanou bázi a platí

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}},$$

kde pK_{ind} je záporně vzatý logaritmus disociační konstanty kyselého formy indikátoru.

V následujících rovnicích uvádíme ukázky struktury vybraných indikátorů a jejich disociace při změně acidity prostředí:

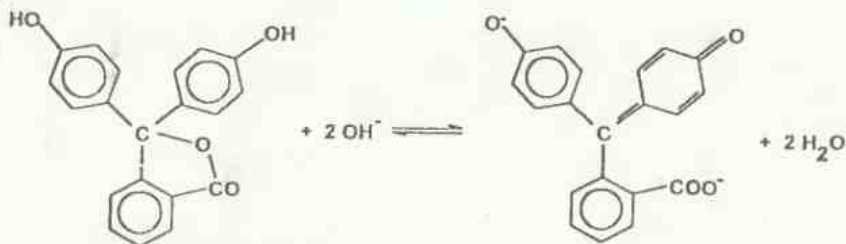
methylčerven :



červená

žlutá

fenoftalein :



bezbarvá

červenofialová

Tabulka uvádějící přehled běžných i méně běžných acidobazických indikátorů a jejich barevné přechody je uvedena v kapitole 15.5.

Chceme-li s použitím acidobazických indikátorů měřit širší interval hodnot pH, je k tomu třeba použít vybrané směsi indikátorů. V chemické praxi se k podobnému účelu používají často indikátorové papírky napojené směsí indikátorů umožňující odhadnout pH v rozsahu od 0 do 12. Zbarvení se přitom postupně mění od fialově červené (pH = 0 až 1) přes červenou (pH=2 až 3), oranžovou (pH=4 až 5), žlutou (pH =6),

žlutozelenou (pH=7), zelenou (pH = 7,5 až 8,5), modrozelenou (pH = 8,5 až 9) a modrou (pH = 10 až 11) do modrofialové (pH = 12). Přesnost měření pH s použitím univerzálního indikátorového papírku se pohybuje okolo $\pm 0,5$ jednotek pH a jedná se tedy spíše o orientační údaj.

12.2. Obecné metody přípravy solí

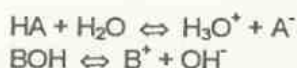
12.2.1. Příprava normálních solí

12.2.1.1. Neutralizace

Charakteristickou metodou přípravy solí je neutralizace, která představuje reakci kyselin se zásadami v roztocích. Obecně se dá vyjádřit rovnicí



ta však nevystihuje důležitý fakt, že totiž obě výchozí látky jsou ve svých roztocích více či méně disociovány podle rovnic

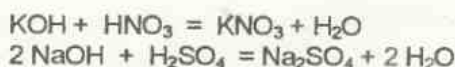


a že skutečná reakce se odehrává mezi hydroxoniovými a hydroxidovými ionty:



Ionty, z nichž je sůl vystavěna, tak vlastně po reakci zůstávají v roztoku. Pokud se jedná o reakci silné kyseliny se silnou zásadou, vzniklá sůl nehydrolyzuje a její roztok by měl vykazovat neutrální pH. Toho se též snažíme při preparaci solí dosáhnout kontrolou bodu ekvivalence, např. použitím vhodného indikátorového papírku.

Příklady reakcí:

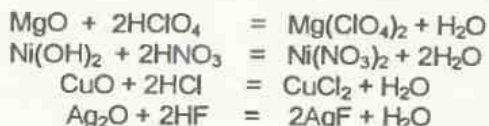


Při přípravě solí slabé zásady a silné kyseliny musíme počítat s tím, že pH bodu ekvivalence, v důsledku určitého stupně hydrolyzy kationtu připravované soli, bude posunuto do kyselé oblasti. Obdobně v roztocích solí slabých kyselin a silných zásad nacházíme posun pH bodu ekvivalence do alkalické oblasti, a sice v důsledku hydrolyzy aniontu slabé kyseliny.

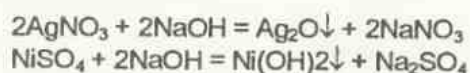
Vztahy pro kvalifikovaný odhad pH bodu ekvivalence v citovaných případech lze nalézt ve skriptech pro teoretická cvičení [1] a budou zmíněny v dalším pojednání v kapitole 15., věnované stechiometrii acidobázických reakcí.

12.2.1.2. Příprava solí z oxidů a nerozpustných hydroxidů

V roztocích kyselin lze ke vzniku solí s výhodou rozpouštět i ve vodě nerozpustné oxidy a hydroxidy:



Potřebné oxidy nebo hydroxidy bývají často k dispozici nebo je možno je připravit jednoduše z jiných dostupných solí konverzí rozpustným hydroxidem:



12.2.1.3. Přeměna solí působením kyselin

Soli lze též připravit působením kyselin na jiné soli podle obecného schématu

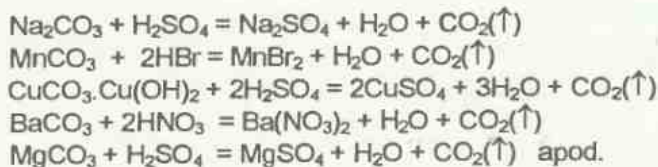


představujícího rovnovážný děj. Ten je možno posunout zleva doprava nejlépe tehdy, je-li vznikající kyselina HB těkavá nebo se rozkládá na vodu a těkavý anhydrid, a dá se tak z reakční směsi odstranit.

Je žádoucí, aby působící kyselina HA byla silnější kyselinou než vznikající kyselina HB a nejlépe též kyselinou netěkavou.

Uvedené předpoklady jsou dobře splněny při použití uhličitův kovů, z nichž se působením kyselin připravují požadované soli:





Při provádění reakce kyselin s uhličitany je třeba určité opatrnosti, protože unikající oxid uhličitý způsobuje šumění a pění reakční směsi. Roztoky rozpustných uhličitánů přidáváme po malých částech za míchání k roztokům kyselin, nerozpustné uhličitany vnášíme po částech do roztoků kyselin, opět za efektivního míchání. Před koncem reakce obvykle zahřátím nebo povařením odstraníme rozpuštěný oxid uhličitý, případně rozložíme hydrogenuhličitany, vznikající jako meziproducty. Po ochlazení kontrolujeme pH výsledné reakční směsi.

Pokud je kyselina působící na sůl kyselinou silnou a netěkavou, dokáže za tepla vytěsnit ze soli i silnou kyselinu, je-li těkavá. Nejvýznamnějším příkladem takového činidla je konc. kyselina sírová. Síran sodný se v praxi získává jejím působením na chlorid sodný:

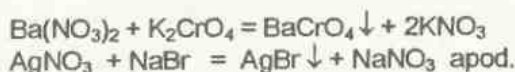


12.2.1.4. Konverze

Podvojný rozklad neboli konverzi představuje reakce dvou solí. Z jejich roztoku, vzniklého nejčastěji smíšením, se vyloučí sůl, která představuje z možných kombinací přítomných kationtů a aniontů sloučeninu nejméně rozpustnou:



V běžném případě patří jedna ze zplodin reakce mezi látky nerozpustné. Případy vzniku takových sloučenin jsme poznali v kapitole 5., věnované filtraci.

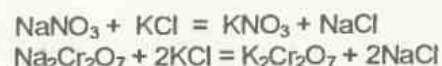


V ojedinělých případech, patřících spíše mezi kuriozity, vznikají obě látky nerozpustné:



Směs těchto vzniklých látek je mechanicky nedělitelná a používá se v praxi jako bílý pigment lithopon.

V řadě dalších příkladů jsou konverzí vznikající látky dokonce obě rozpustné, ale liší se alespoň v rozpustnosti, resp. výrazně v její teplotní závislosti. V chemické praxi se hojně využívá k převodu sodných solí na draselné jejich konverze s chloridem draselným:



Obě vznikající draselné soli mají strmou závislost rozpustnosti na teplotě, naproti tomu rozpustnost NaCl se s teplotou téměř nemění (viz tabulku):

| Sloučenina | s(t): 20°C | s(t): 60°C | s(t): 100°C |
|---|------------|------------|-------------|
| KNO ₃ | 31,6 | 110,0 | 246 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | 12 | 43 | 80 |
| NaCl | 36,0 | 37,3 | 39,8 |

s(t) [g látky /100g vody]

Při zahuštění reakční směsi odpařením na vhodný stupeň vykrystalizuje ochlazením látka, která má strmou závislost rozpustnosti na teplotě, zatímco NaCl zůstane v roztoku. Jiné možné provedení konverze (jedná se o výrobu KNO₃) spočívá v tom, že odpaření reakční směsi se provede tak hluboko, až se vyloučí většina NaCl, který je při teplotách okolo bodu varu podstatně méně rozpustnější než KNO₃. Vyloučený NaCl se za horka odfiltruje a z filtrátu ochlazením vykrystalizuje KNO₃.

Příkladem jiné technicky významné konverze je hlavní reakční krok při výrobě uhličitanu sodného, poskytující meziproduct zásadního významu:



s₂₀[g/100g vody] 36,0 21,0 9,6 37,2

Při vhodných koncentračních poměrech a dodržení potřebných fyzikálních podmínek (nízká teplota, sycení CO_2) se vylučuje nejméně rozpustný NaHCO_3 ve výtěžku okolo 70% na použitý NaCl .

12.2.1.5. Rozpouštění kovů v kyselinách

Mimořádně významnou podskupinou metod přípravy soli je jejich získávání rozpouštěním elementárních kovů v kyselinách. Zatímco výše popsané metody měly převážně acidobázický charakter, reakce kovů s kyselinami jsou reakcemi oxidačně redukčními.

K rozboru reaktivity kovů vůči kyselinám je namístě obě reaktanty klasifikovat.

Kovy lze podle hodnot standardních elektrodoých potenciálů E^0 seřadit ve zkráceném přehledu, který uvádí následující tabulka:

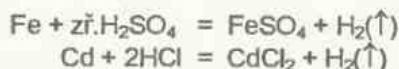
| Systém | Mg^{2+}/Mg | Al^{3+}/Al | Mn^{2+}/Mn | Zn^{2+}/Zn | Fe^{2+}/Fe | Cd^{2+}/Cd | Ni^{2+}/Ni | Sn^{2+}/Sn |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $E^0[\text{V}]$ | -2,37 | -1,66 | -1,19 | -0,76 | -0,44 | -0,40 | -0,25 | -0,14 |

| Systém | Pb^{2+}/Pb | H^+/H_2 | Cu^{2+}/Cu | Ag^+/Ag | Hg^{2+}/Hg | Pd^{2+}/Pd | Au^{3+}/Au |
|-----------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $E^0[\text{V}]$ | -0,13 | $\pm 0,00$ | +0,34 | +0,80 | +0,85 | +0,99 | +1,50 |

Kovy se zápornými standardními potenciály, nacházející se nalevo od standardní vodíkové elektrody s uznanou nulovou hodnotou E^0 , označujeme jako kovy neušlechtilé. Kovy s kladnými standardními potenciály označujeme jako kovy ušlechtilé.

Kyseliny podle jejich chemické povahy dělíme na kyseliny neoxidující (HCl , ostatní halogenvodíkové kyseliny, zředěná H_2SO_4 , H_3PO_4 apod.) a kyseliny oxidující (HNO_3 , konc. H_2SO_4 , HClO_3 , H_2SeO_4 , některé směsi kyselin: $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ apod.).

Neušlechtilé kovy se rozpouštějí v neoxidujících kyselinách za vývoje vodíku (substituují vodík v kyselinách, vyredukuje vodík z iontů H_3O^+):



Neušlechtilé kovy s vysoce zápornými standardními elektrodoými potenciály ($E_0 < -2,5 \text{ V}$) jako jsou kovy alkalické a kovy alkalických zemin (v tabulce nejsou uvedeny) uvolňují vodík i z tak slabé kyseliny jako je voda a poskytují hydroxidy. Obdobným způsobem reagují též hořčík a hliník, pokud se vhodným zásahem z jejich povrchu odstraní oxid, brzdící reakci s vodou, a v průběhu reakce se z povrchu odstraňuje vznikající hydroxid.

Je samozřejmé, že neušlechtilé kovy se rozpouštějí i v oxidujících kyselinách, podle koncentrace kyseliny však vzniká často směs jejich redukčních zplodin a při nízkých koncentracích též vodík. Pro ilustraci lze uvést příklad rozpouštění manganu v kyselině dusičné různé koncentrace, kdy vedle dusičnanu manganatého vznikají následující plynné zplodiny:

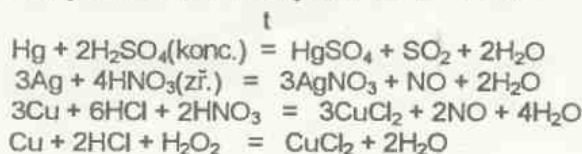
| $w(\text{HNO}_3)$ | plynné zplodiny (C %obj) | | | |
|-------------------|--------------------------|-------------|----------------------|--------------|
| | NO_2 | NO | N_2O | H_2 |
| 1,000 | 100 | - | - | - |
| 0,500 | 68 | 16 | 16 | - |
| 0,250 | 0,1 | 39 | 20 | 40 |
| 0,125 | - | 13 | 1 | 86 |

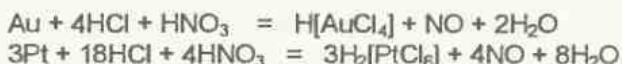
Vodík, v takových případech vznikající, má jako vodík "in statu nascendi" výrazné redukční účinky a může použitou oxidující kyselinu redukovat ještě hlouběji:



Vznikající dusičnan amonný lze chápat jako vedlejší produkt reakce, podle okolností i jako produkt nežádoucí.

Ušlechtilé kovy se naproti tomu v samotných neoxidujících kyselinách nerozpouštějí. Pro přípravu jejich solí je třeba použít kyselin oxidujících nebo směsi kyselin s oxidovadlem:





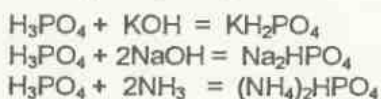
V posledních dvou naznačených případech rozpouštění zlata a platiny v lučavce královské je součástí hnací síly reakce též vazba vznikajícího kationtu kovu do odpovídajícího komplexu.

V souvislosti s přípravou solí rozpouštěním kovů v kyselinách je na místě připomenout, že se jedná o heterogenní reakce, jejichž průběh, co do rychlosti, všeobecně výrazně záleží na stavu a velikosti povrchu rozpouštěného kovu.

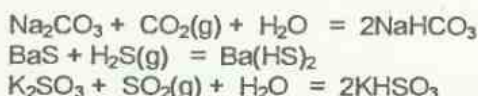
12.2.2. Příprava hydrogensolí

Hydrogensole lze připravit některou z následujících metod:

a) částečnou neutralizací vícesytné kyseliny:



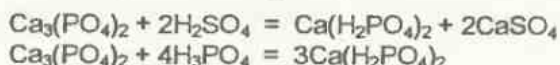
b) reakcí kyseliny (nebo jejího anhydridu) s normální soli:



Normální sůl se v roztoku může generovat primárně neutralizací původní zásady:



c) částečným vytěsněním ze soli působením kyseliny:



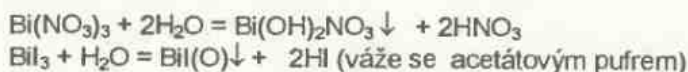
Vztah pro určení pH roztoků hydrogensolí je uveden v kapitole 15., věnované stechiometrii acidobázických reakcí. Tak např. roztoky NaHCO_3 ($K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,45 \cdot 10^{-7}$, $K_{II}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,68 \cdot 10^{-11}$) vykazují pH okolo 8,5. Roztoky KH_2PO_4 připravované neutralizací kyseliny trihydrogenfosforečné ($K_I = 6,92 \cdot 10^{-3}$; $K_{II} = 6,17 \cdot 10^{-8}$; $K_{III} = 4,79 \cdot 10^{-13}$) by v bodě ekvivalence měly vykazovat pH okolo 4,5 a roztoky Na_2HPO_4 okolo 9,5.

12.2.3. Příprava oxid- a hydroxid-solí

Protože vícesytné zásady, od nichž jsou oxid- a hydroxid-soli odvozeny, jsou převážně látky málo rozpustné, přichází pro přípravu této skupiny solí v úvahu zejména parciální hydrolyza jejich normálních solí. V některých případech probíhá hydrolyza samovolně:



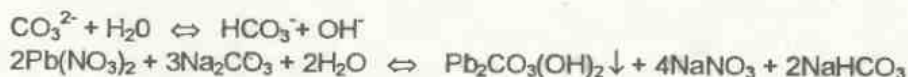
Obecně podpoříme průběh hydrolyzy zředěním roztoku soli nalitím do horké vody nebo do roztoku pufru, ústojného roztoku, který poutá ionty H_3O^+ vznikající hydrolyzou. Průběhu hydrolyzy napomáhá též nízká rozpustnost vznikajících produktů:



V některých případech vzniká oxid- nebo hydroxid-sůl namísto normální soli v důsledku hydrolyzy, a to zejména tehdy, je-li jak kyselina slabá, tak hydroxid slabý a málo rozpustný.



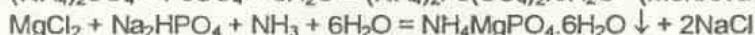
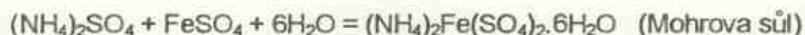
Smišené hydroxid-uhličitanu vznikají často při srážení kationtů těžkých kovů roztokem uhličitanu sodného nebo draselného namísto normálního uhličitanu, a sice rovněž v důsledku hydrolyzy uhličitanového aniontu:



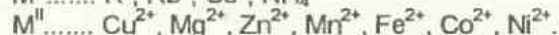
Obdobně je tomu při srážení kationtů měďnatých, nikelnatých apod.

12.2.4. Příprava podvojných solí

Ve většině případů postačí připravit smísením stechiometrických množství složek roztok, z něhož požadovaná podvojná sůl vykristalizuje (pomalým ochlazením nasyceného roztoku nebo jeho volným odpařením) nebo se vyloučí jako málo rozpustná sloučenina:

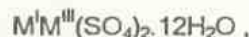


Mohrova sůl patří mezi tzv. schönity, pojmenované podle $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nebo též tzv. Tuttovovy soli obecného vzorce $\text{M}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, kde

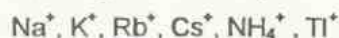


Uvedené látky jsou většinou isomorfní.

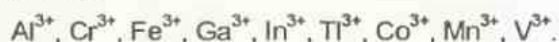
Preparativně vděčnou skupinu podvojných síranů představují kamence, které jsou pojmenovány podle látky známé již ve starověku: je jí sloučenina $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Kamence jsou izomorfní podvojně sírany krystalující v kubické soustavě (oktaedry, výjimečně i krychle), obecného vzorce



v nichž jednomocnými kationty M^{I} mohou být



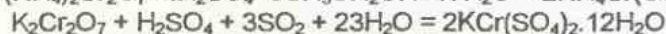
a trojmocnými kationty M^{III} pak



Potřebné složky pro přípravu kamenců chromitých lze v roztoku získat nejen smíšením výchozích síranů, ale s výhodou též např. redukcí odpovídajících dichromanů v prostředí kyseliny sírové:



nebo



12.3. Úlohy

Před vlastním prováděním většiny úloh věnovaných přípravě soli obdrží každý student kartu se zadanými výpočty ke konkrétní úloze. Provedené výpočty si student nechá zkontrolovat a teprve potom začne pracovat. Rychlost a správnost výpočtů bude klasifikována.

Acidobázické reakce, skupina A:

12.3.1. Příprava KNO_3 reakcí HNO_3 s KOH nebo K_2CO_3 .

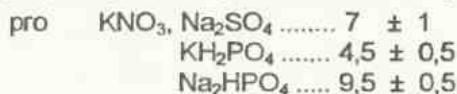
12.3.2. Příprava $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ reakcí H_2SO_4 s NaOH nebo Na_2CO_3 .

12.3.3. Příprava KH_2PO_4 reakcí H_3PO_4 s KOH nebo K_2CO_3 .

12.3.4. Příprava $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ reakcí H_3PO_4 s NaOH .

Výpočty k úlohám jsou zaměřeny na dopočítání teoretické spotřeby druhé reakční komponenty a teoretický výtěžek nebo se k zadanému teoretickému výtěžku počítají obě výchozí látky. Dále se výpočtem stanovuje spotřeba vody na přípravu 10% roztoků výchozích látek.

Podle provedených a zkontrolovaných výpočtů se připraví 10% roztoky výchozích kyselin a louhů nebo rozpustných uhličitánů. Z obou roztoků se oddělí malá množství (ca po 2 ml) do zkumavek. Hlavní podíly se pomalu za míchání smísí, přidává se báze ke kyselině; při použití uhličitánů pozor na pění reakční směsi. Pomocí indikátorového papírku se zjistí pH výsledné reakční směsi a konečná korekce se provede podle potřeby malými podíly oddělených roztoků tak, aby výsledné pH roztoku odpovídalo očekávanému:



Při použití roztoků rozpustných uhličitánů jako zásad provedeme kontrolu pH po krátkém záhřevu roztoku k odstranění CO_2 .

Vzniklý roztok se odpaří na krystalizační stupeň. Pro snadnější orientaci uvádíme rozpustnost připravovaných látek:

| Látka | s_t (g / 100g vody) | | | | |
|--|-----------------------|----------------|-------|----------|-----------|
| | 20° | 40° | 60° | 80° | 100° |
| KNO_3 | 31,9 | 62,9 | 109,0 | 170 | 242,4 |
| KH_2PO_4 | 22,3 | 33,7 | 43,4 | 70,4 | 83,4(90°) |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 57,1 | >32,5°C | | ex. | bezvodý |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 22,4 | ex.heptahydrát | ex. | dihydrát | ex.bezv. |

Z uvedených vlastností je zřejmé, že KNO_3 a KH_2PO_4 mají strmé závislosti rozpustnosti na teplotě a že je lze izolovat krystalizací volným chladnutím nebo krystalizací rušenou.

U připravovaných hydrátů je třeba zvláště pečlivě volit stupeň zahuštění roztoku ke krystalizaci, jinak připravíme jiné látky, směsi nižších hydrátů. Příliš zahuštěný roztok může krystalicky ztuhnout, aniž by zbyl matečný luh.

Vyloučené krystaly se ostře odsají na Büchnerově nálevce a případně vykryjí minimálním množstvím ledové vody.

KNO_3 a KH_2PO_4 se suší při 90°C , hydratované sloučeniny se suší jen mezi filtračními papíry.

Acidobázické reakce, skupina B:

12.3.5. Příprava $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ reakcí HNO_3 s BaCO_3 .

12.3.6. Příprava $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ reakcí H_2SO_4 s $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

12.3.7. Příprava $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reakcí H_2SO_4 s MgCO_3 .

Charakter prováděných výpočtů je obdobný jako u úloh skupiny A. Podle vypočtených údajů se připraví potřebný roztok kyseliny a oddělí se menší podíl (okolo 2 ml) do zkumavky. Do hlavního podílu roztoku kyseliny se vnáší za míchání uhlíčan po malých dávkách tak, aby reakční směs nepřekypěla uvolňovaným CO_2 . Ke konci je možno průběh reakce podpořit zahřátím. Zůstane-li malá část výchozího uhlíčitanu přesto nerozpuštěna, přidá se oddělená část roztoku kyseliny. Připravený roztok soli se podle potřeby zfiltruje a dále zpracuje obdobně jak bylo popsáno u skupiny A.

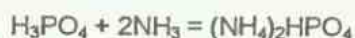
Rozpustnost připravovaných látek uvádí následující tabulka:

| Látka | $s_t(\text{g} / 100 \text{ g vody})$ | | | | |
|---|--------------------------------------|------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|
| | 20° | 40° | 60° | 80° | 100° |
| $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | 8,9 | 14,2 | 20,5 | 27,3 | 34,1 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 35,5 | 53,3 | 81,8 | 131,2 | 196,5(95°C) |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 105,5 | 172,6 | 205,5(48°C) | a: | a: |

a: $> 48^\circ\text{C}$ ex. hexahydrát
 $> 69^\circ\text{C}$ ex. monohydrát: $s(\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) - 80^\circ\text{C} : 70,4$
 $- 100^\circ\text{C} : 60,0$

Pozn.: Rozpustné barnaté soli jsou jedovaté!!

12.3.8. Příprava hydrogenfosforečnanu diamonného neutralizací kyseliny fosforečné amoniakem



5 ml 85% H_3PO_4 zředíme vypočteným množstvím vody tak, aby vznikla 25 % H_3PO_4 . Vypočtený objem 24 % NH_3 zředíme vodou tak, aby vznikl 10% roztok NH_3 . Z obou roztoků oddělíme po 1 ml do zkumavek. Hlavní podíl roztoku H_3PO_4 přelijeme do Erlenmayerovy baňky, postavíme do přiměřeně velké nádoby se studenou vodou, k odvodu tepla vznikajícího neutralizací, a za kroužení baňkou postupně přidáváme roztok amoniaku. Po smíchání hlavních podílů zkontrolujeme pH roztoku kapkou vzorku reakční směsi na indikátorový papírek: pH by mělo být zhruba 8,0 - 8,5, jinak provedeme korekci oddělenými vzorky roztoků. Mírný nadbytek NH_3 nevadí; $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ neexistuje, protože PO_4^{3-} je silnější zásada než NH_3 . Nadbytečný NH_3 vytéká v průběhu izolace produktu.

Získaný roztok podle potřeby zfiltrujeme a varem zahustíme na roztok nasycený při 20°C (viz rozpustnost), přelijeme do krystalizační misky a provedeme krystalizaci volným odpařováním. Vyloučené krystalky ostře odsajeme a vysušíme mezi filtračními papíry.

| $t [^\circ\text{C}]$ | 0 | 10 | 70 |
|--|------|------|-------|
| $s_t[\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]/100\text{g H}_2\text{O}$ | 42,9 | 47,5 | 106,0 |

12.3.9. Příprava $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

a) rozpouštěním olova v kyselině dusičné



6 g olova odvážíme, granule rozklepeme na kovadlince na plíšek a nastříháme nůžkami na co nejmenší kousky. Rozpouštění olova v kyselině dusičné provádíme v digestoři. Reakci provádíme v kádince přikryté hodinovým sklem nebo v kuželové baňce s malou nálevkou vloženou do hrdla a fungující jako lapač kapek a jednoduchý zpětný chladič. Vypočtené teoretické množství 65% HNO_3 použijeme se 100% přebytkem

(dvojnásobek teorie) a před použitím ji zředíme vypočteným množstvím vody tak, aby vznikla 50% HNO_3 . Připraveného roztoku HNO_3 použijeme nejprve 2/3 a rozpouštění olova urychlujeme zahřevem na vodní lázni nebo na síťce minimálním plamenem kahanu tak, aby reakce za uvolňování plynných zplodin probíhala, ale aby se současně použité činidlo neodstraňovalo odpařováním. Posléze přidáme zbylý podíl roztoku HNO_3 a rozpouštění olova dokončíme. Pak za pokračujícího zahřívání přidáváme postupně tolik vody, aby se eventuálně vyloučený produkt rozpustil. Nečistoty (např. $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ z cínu přítomného v olovu) odstraníme filtrací za horka a čirý bezbarvý roztok zahustíme odpařením na síťce na roztok nasycený při 80°C . Ochlazením získaný produkt odsajeme na Büchnerově nálevce a usušíme v sušárně při teplotě do 105°C . Zahustěním matečného louhu získáme druhý produkt. Pro oba produkty vypočítáme odděleně praktický výtěžek. Pozn.: Olovnaté sloučeniny jsou silně jedovaté!!

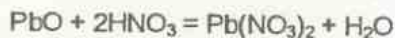
Rozpustnost $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:

| t [$^\circ\text{C}$] | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|--|------|------|------|-------|-------|
| s [g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ /100 g vody] | 55,7 | 73,2 | 91,4 | 109,6 | 126,9 |

V kyselině dusičné je $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ velmi málo rozpustný. Připravené produkty lze přečistit překrystalováním z vody okyselené několika kapkami HNO_3 pro potlačení hydrolyzy.

b) rozpuštěním PbO v kyselině dusičné

8 g oxidu olovnatého se rozpouští za tepla na porcelánové misce nebo v kádince přikryté hodinovým sklem ve vypočteném objemu 65% HNO_3 (použije se 10% nadbytek), kterou zředíme vodou na 20% HNO_3 :



Směs se zahřívá dokud se vše nerozpustí. Získaný roztok se zfiltruje a čirý filtrát se odpařením zahustí na roztok nasycený při 80 - 100°C . Ochlazením získaný produkt a matečný louh zpracujeme obdobně, jako v postupu a).

12.3.10. Příprava $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpouštěním železa ve zředěné H_2SO_4

Pro přípravu použijeme 5 g železa ve formě pilin, hoblin nebo drobných hřebíků. Reakce se provádí v kádince o objemu 150 ml zakryté hodinovým sklem. Vypočítáme teoreticky potřebné množství 96% H_2SO_4 a množství vody, do něhož naředíme konc. kyselinu sírovou tak, aby vznikl 15% roztok H_2SO_4 . Reakci podporujeme mírným ohřevem na síťce, nejlépe na teplotu 50 - 60°C . Před rozpuštěním posledních zbytků železa zahřev skončíme. Pokud bychom ponechali zreagovat veškerou kyselinu sírovou s veškerým přítomným železem, nastoupila by poměrně rychlá oxidace vzdušným kyslíkem za vzniku oxid- a hydroxid-síranů trojmocného železa, což se projevuje vznikem žlutohnědě zbarvených sloučenin.

Získaný roztok síranu železnatého zfiltrujeme od zbylých nečistot obsažených v původním technickém železe. V této fázi přípravy bychom měli dostat zeleně až modrozeleně zbarvený roztok, který podle potřeby okyselíme několika kapkami zředěné H_2SO_4 a proti oxidaci vzdušným kyslíkem chráníme vložení menšího železného hřebíku. Výpočtem se přesvědčíme, do jaké míry je takto připravený roztok svou koncentrací produktu, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, blízký roztoku nasycenému při 20°C . Roztok by bylo možno ponechat krystalizovat volným odpařováním nebo použít k přípravě Mohrovy soli (viz úloha 12.3.15.). Má-li být produkt odevzdán v závěru laboratorní cvičení, zahustíme připravený roztok opatrným odpařením na roztok nasycený při 50 - 56°C (nejvyšší rozpustnost) a preparát získáme krystalizací volným chladnutím. Vyloučené krystaly odsajeme, vykryjeme minimálním množstvím ledové vody okyselené H_2SO_4 a usušíme mezi filtračními papíry.

Rozpustnost $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

| t [$^\circ\text{C}$] | 10 | 20 | 40 | 50 | 56,5 |
|-------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| s _t [g/100 g vody] | 45,3 | 61,5 | 111,3 | 150,1 | 180,6 |

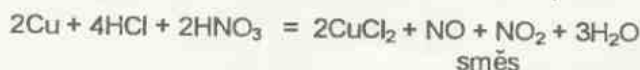
V rozmezí $56,6$ - $63,5^\circ\text{C}$ existuje $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $s(60^\circ\text{C}) = 110$ g $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /100g vody. Při teplotách nad $63,5^\circ\text{C}$ by se vylučoval monohydrát:

$$s(80^\circ\text{C}) = 51,4 \text{ g } \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/100 \text{ g vody}$$

$$s(100^\circ\text{C}) = 36,7 \text{ g } \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/100 \text{ g vody.}$$

12.3.11. Příprava $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rozpouštěním mědi ve směsi kyselin chlorovodíkové a dusičné

Pro výpočet výchozích množství činidel uvažujeme, že reakce probíhá podle rovnice



Do vypočteného množství 36% HCl zředíme 10% zředěnou kyselinou dusičnou. V objemovém poměru 1:4 uvažujeme, že mezi oběma roztoky existuje elementární měď na měďnatou sůl provedeme postupným

přidáváním vypočteného množství 65% HNO_3 v dávkách zhruba po 1 ml. Po přidavku první porce HNO_3 několik minut vyčkáme a směs zahřejeme na 50°C (reakce má autokatalytický průběh). S ohledem na vývin nitrozních plynů provádíme reakci v digestoři. Průběh reakce udržujeme dalšími přidavky kyseliny dusičné. Po rozpuštění veškeré mědi reakční směs opatrně odpaříme na malý objem (10-15 ml) a zbavíme se tak případného nadbytku použitých kyselin; zejména nadbytečná kyselina chlorovodíková by způsobovala vznik velmi dobře rozpustných chlorokomplexů měďnatých. Odpařený roztok zředíme na krystalizační stupeň, ochladíme nejprve vodou a pak ve směsi ledu a vody. Vyloučené krystalky $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odfiltrujeme na Büchnerově nálevce, ostře odsajeme a vysušíme mezi filtračními papíry.

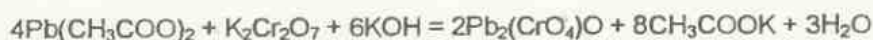
Filtrát - matečný louh převedeme do porcelánové misky a na síťce opatrně odpaříme do sucha. Odparek dehydratujeme opatrným zahříváním nad malým plamenem na hnědě zbarvený bezvodý CuCl_2 .

Oba produkty odděleně zvážíme, vypočítáme jejich praktický výtěžek a odevzdáme.

Rozpustnost $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

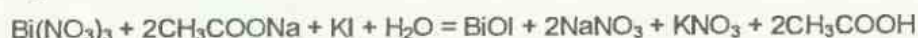
| t [$^\circ\text{C}$] | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S_t [g/100 g vody] | 117,6 | 131,4 | 149,4 | 178,3 | 201,7 |

12.3.12. Příprava chroman-oxidu diolovnatého



5 g trihydrátu octanu olvnatého rozpustíme v 50 ml destilované vody (roztok zůstane v důsledku částečné hydrolyzy kalný) a přidáme roztok 1,25 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve 25 ml vody. Vysráží se žlutý PbCrO_4 . K připravené směsi pomalu a za míchání přilijeme roztok 2,25 g KOH v 50 ml vody a reakční směs zahřejeme k varu. Barva nerozpustného produktu postupně přejde na oranžově červenou. Vyloučená látka dobře sedimentuje, čistíme ji proto několikanásobnou dekantací destilovanou vodou. Nakonec sraženinu odfiltrujeme, vysušíme při 105°C a rozetřeme.

12.3.13. Příprava jodid-oxidu bismutitého



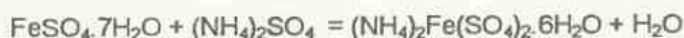
Do směsi připravené rozpuštěním 1,75 g jodidu draselného a 2,5 g trihydrátu octanu sodného ve 100 ml vody se za chladu vmíchá roztok 5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v 6 g kyseliny octové.

Pokračujícím mícháním barva sraženiny postupně přejde na cihlově červenou. Produkt se odfiltruje na Büchnerově nálevce, promyje destilovanou vodou a usuší v sušárně (105°C).

12.3.14. Příprava $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 2 g NH_4Cl rozpustíme v 50 ml vody a přidáme 10% roztok $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ v množství, které obsahuje o 20 % více činidla než odpovídá stechiometrii. Reakční směs zahřejeme v kádince k varu a do horkého roztoku (dále již nevaříme) přidáme za stálého míchání 10 ml 10% vodného roztoku amoniaku, který si připravíme naředěním potřebného množství konc. 24% NH_3 . Vyloučenou drobně krystalickou sraženinu po vychladnutí reakční směsi odfiltrujeme na malé Büchnerově nálevce, promyjeme roztokem NH_3 zředěným 1:10, sejmeme z filtru na hodinové sklo a usušíme volně na vzduchu nebo v sušárně do teploty 70°C .

12.3.15. Příprava Mohrovy soli



Do kádinky o objemu 100-150 ml odvážíme 25 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (zelené skalice) a rozpustíme v potřebném množství vody, okyselené několika kapkami kyseliny sírové, aby vznikl roztok nasycený při 20°C . Do roztoku pak vložíme malý železný hřebík. Uvedená opatření jsou nutná, aby nedošlo k hydrolyze a rychlé oxidaci železnaté soli. Ve druhé kádince rozpustíme vypočtené množství síranu amonného tak, aby vznikl roztok nasycený při 20°C . Oba roztoky zahřejeme na teplotu $50-60^\circ\text{C}$, zfiltrujeme a smísíme v přiměřeně velké krystalizační misce. Část preparátu se může vyloučit již pouhým ochlazením směsi, většina však vykrytalizuje volným odpařováním rozpouštědla. Produkt odfiltrujeme na fritě nebo na Büchnerově nálevce, vykryjeme ledovou vodou, ostře odsajeme a sušíme mezi filtračními papíry. Dosuší se volně na vzduchu.

Rozpustnost $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

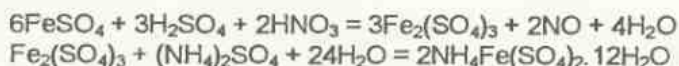
| t [$^\circ\text{C}$] | 20 | 40 | 60 | 70 |
|------------------------|------|------|------|------|
| s_t [g/100 g vody] | 38,0 | 51,7 | 74,6 | 91,7 |

12.3.16. Příprava kamence amonno-chromitého

6 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ odvážíme a rozpustíme v 60 ml destilované vody. Roztok opatrně za míchání okyselíme vypočteným množstvím 96% H_2SO_4 , zvětšeným o 10% proti teoretickému množství. Po vychladnutí redukuje kyselý roztok dichromanu ethylalkoholem, který přidáváme po 0,5 ml. Celkové teoreticky potřebné množství ethylalkoholu zvětšíme o 20%. Během redukce reakční směs mícháme, nejlépe tyčinkovým teploměrem a dbáme, aby teplota nepřekročila 40°C . Pokud se uvedená teplota přiblíží, chladíme reakční směs postavením kádinky do větší nádoby se studenou vodou a za míchání udržujeme teplotu redukce v rozmezí $30-40^\circ\text{C}$. Po přidání veškerého ethylalkoholu mícháme reakční směs podle potřeby na vodní lázni tak dlouho, až zůstane tmavý, fialový roztok produktu. Nedodržení a překročení teploty v průběhu redukce způsobí vznik tmavě zelených sulfatokomplexů chromitých místo očekávaného hexaaquachromitého kationtu a ztráty na výtěžku i kvalitě produktu.

Ochlazením reakční směsi na laboratorní teplotu může dojít k vyloučení prvního podílu produktu (do 1/3 teoretického výtěžku) ve formě drobných fialových krystalků. Po jejich odfiltrování na Büchnerově nálevce ponecháme zbylý nasycený roztok krystalizovat v kádince nebo krystalizační misce volným odpařováním. Dostaneme velmi tmavě fialové, dobře vyvinuté krystaly kamence amonno-chromitého. Po odfiltrování je usušíme mezi filtračními papíry.

12.3.17. Příprava kamence amonno-železitého



Odvážíme 15 g heptahydrátu síranu železnatého a rozpustíme v kádince 250 ml nebo v Erlenmeyerově baňce ve 30 ml vody. Roztok okyselíme vypočteným množstvím 96% H_2SO_4 zvětšeným o 20% proti teoretickému výpočtu; kyselinu sírovou přidáváme po částech a za míchání. Získaný roztok oxidujeme postupnými přídávky vypočteného množství 65% HNO_3 . Vznikající tmavě hnědé nitrosylkomplexy dvojmocného železa se rozloží opatrným záhřevem na síťce. Reakci provádíme v digestoři. Po vyvaření oxidů dusíku zkontrolujeme, zda je veškeré dvojmocné železo zoxidováno. Na filtrační papír kápneme 1 kapku reakční směsi a vedle ní 1 kapku čerstvě připraveného 2-3% roztoku hexakvanoželezitanu draselného. Pokud na spojení obou kapek vznikne okamžitě tmavě modrá skvrnka Tumbulovy modři, je nutno oxidaci železnaté soli dokončit dalším přídávkem 0,5 ml konc. HNO_3 . Oxidace je skončená, když na překryvu obou kapek zbude jen tmavě hnědé zbarvení. Získanou reakční směs opatrně odpaříme a rozpustíme v 10 ml vody. Oba roztoky smícháme, podle potřeby okyselíme několika kapkami kyseliny sírové k potlačení hydrolyzy železité soli, zfiltrujeme do krystalizační misky a ponecháme volným odpařováním krystalizovat. Vyloučené krystaly odfiltrujeme na Büchnerově nálevce, vykryjeme minimálním množstvím studené vody okyselené několika kapkami kyseliny sírové, usušíme mezi filtračními papíry a po zvážení urychleně uzavřeme do zkumavky nebo prachovnice.

Kamenec amonno-železitý krystaluje ve velkých bledě fialových (lila) oktaedrech. Na vzduchu se snadno dehydratuje a hnědne. Při 25°C je jeho rozpustnost 124,8 g/100 g vody.

- Pozn.: 1) Oxidaci železnaté soli na železitou lze provést též přídávkem roztoku peroxidu vodíku (místo HNO_3). Vypočtené množství 30% H_2O_2 zředíme před použitím na 10% roztok.
2) Potřebný síran amonný lze připravit neutralizací NH_3 kyselinou sírovou postupem podle úlohy 12.3.8.

12.4. Otázky a úkoly

- Charakterizujte soli jako skupinu sloučenin podle vazby mezi stavebními kameny a podle chování vůči vodě.
- Co jsou to acidobázické indikátory a jakou mají chemickou povahu?
- Uveďte přehledně a s použitím příkladů reakcí obecné metody přípravy normálních solí
- Podle jaké veličiny dělíme kovy na ušlechtilé a neušlechtilé? Jaká je jejich reaktivita vůči oxidujícím a neoxidujícím kyselinám? Uveďte příklady.
- Uveďte hlavní faktory, které rozhodují o rychlosti rozpouštění kovů v kyselinách.
- Uveďte a příklady doložte hlavní metody přípravy hydrogensolí.
- Uveďte příklady snadno hydrolyzujících solí. Jaké kationty obecně snadno podléhají hydrolyze?
- Jaké látky označujeme jako kamence?
- Řešte podle zadání následující typové příklady:

A1: Připravte KNO_3 z 10g K_2CO_3 a kyseliny dusičné.

Vypočtete: a) hmotnost vzniklého KNO_3 (teoret. výtěžek)

b) objem potřebné 65 % HNO_3

c) objem vody potřebné na zředění HNO_3 na 10% roztok

d) objem vody potřebné na přípravu 15% roztoku K_2CO_3 .

A2: Připravte $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ z NaOH a 5 ml 85% H_3PO_4 .

Vypočtete: a) teoretický výtěžek $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

b) spotřebu NaOH

c) objem vody na zředění kyseliny na 12% roztok

d) objem vody na rozpuštění NaOH na 8% roztok.

B1: Připravte $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ z BaCO_3 a 5 ml 65% HNO_3 .

Vypočtete: a) teoretický výtěžek $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

b) spotřebu BaCO_3

c) objem vody potřebný na přípravu 8% HNO_3 .

B2: Připravte $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ z 5 g $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Vypočtete: a) teoretický výtěžek $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

b) objem potřebné 93% H_2SO_4

c) objem vody na zředění H_2SO_4 (bod b) na 15% roztok.

13. Termochemie

13.1. Úvod

Průběh nejrůznějších dějů, nejen chemických, ale i biochemických či fyzikálních, je vždy spojen s větší či menší spotřebou nebo naopak uvolněním energie. Jak je podrobněji ukázáno v učebnici (Obecná a anorganická chemie, kapitola 9.3.), projevují se tyto energetické změny nejčastěji jako různé druhy reakčních tepel Q_r . Znalost těchto reakčních tepel je nezbytná a mimořádně důležitá nejen pro fyzikální chemii (chemickou termodynamiku), ale i pro technologickou praxi. Pokud reakce probíhá za konstantního tlaku, což bývá nejčastější případ, je toto tzv. izobarické reakční teplo shodné až na znaménko s entalpií reakce:

$$Q_r = -\Delta H_r$$

Reakční entalpie nejrůznějších reakcí jsou tabelovány pro standardní podmínky (obvykle 25 °C a normální tlak) a jeden mol reagující látky. Označují se pak jako standardní molární entalpie. Tak jako existuje mnoho typů reakčních entalpií, ať už jde o spalné či slučovací entalpie látek, hydrogenační entalpie, entalpie spojené s procesy metabolickými, entalpie adsorpční, směšovací, rozpouštěcí ... atd., existuje mnoho metod tzv. entalpiometrické analýzy, tj. metod založených na měření teplotních změn spojených s průběhem reakcí. S některými základními principy této oblasti chemie se seznámíme v následující laboratorní práci.

Tepelné efekty doprovázející nejrůznější procesy, ať chemické, fyzikální, biochemické či fyzikálněchemické, se měří v kalorimetrech, tj. zařízeních, v nichž je možno velmi přesně a za předem stanovených podmínek (teplota, tlak, způsob provedení reakce, způsob výměny tepla s okolím ap.) stanovit množství vzniklého či spotřebovaného tepla. Rozmanitost studovaných tepelně zabarvených dějů si vynutila sestavení různých typů kalorimetrů.

13.2. Adiabatická kalorimetrie

Jedním z nejjednodušších způsobů měření reakčních tepel je adiabatické uspořádání měření. Toto uspořádání spočívá v co nejdokonalejší tepelné izolaci reakční nádoby od okolí. Pak totiž platí, že veškeré tepelné efekty se promítnou jako změna teploty reakční soustavy (tj. nádoby a reakční směsi).

$$Q_r = C \cdot \Delta T$$

kde

Q_r - reakční teplo studovaného děje (J)

ΔT - rozdíl teplot reakční soustavy po reakci a před reakcí (K)

C - konstanta (tepelná kapacita) kalorimetru (JK^{-1})

Konstanta C v této rovnici udává množství tepla potřebného k ohřátí reakční soustavy o jeden stupeň a nazývá se tepelná kapacita kalorimetru. Tepelná kapacita se stanovuje vždy experimentálně (např. ohřevem reakční soustavy známým množstvím elektrické energie a změřením změny teploty), protože závisí jednak na množství reakční směsi, ale také na konstrukci a materiálu reakční nádoby.

V této úloze se bude pracovat s jednoduchým kalorimetrem, sestávajícím z polyethylenové nádoby izolované pěnovým polystyrenem a rtuťového teploměru. Technické parametry tohoto zařízení i přes svou jednoduchost umožňují při pečlivé práci naměřit potřebné údaje s dostatečnou přesností.

13.3. Termometrická titrace

V moderních analytických metodách je zajímavý případ použití entalpiometrie při tzv. termometrických titracích. Tento způsob stanovení je založen na tom, že prakticky všechny chemické reakce jsou doprovázeny nenulovým reakčním teplem, takže jejich průběh lze sledovat podle uvolněného nebo pohlceného tepla. Dokud po přidavku činidla probíhá reakce, teplota se mění; po ekvivalenci teplota stagnuje. To umožňuje spolehlivé stanovení látek i v takových případech, kdy nelze použít klasický indikátor (např. suspenze, silně zbarvené roztoky a p.) nebo je běžná indikace ekvivalence z jakýchkoliv důvodů obtížná či nemožná.

13.4. Úlohy

V této laboratorní práci budou provedena tato měření:

- Stanovení neutralizační entalpie reakce kyseliny sírové s hydroxidem sodným (13.5.)
- Stanovení rozpouštěcích entalpií bezvodého a hydratovaného chloridu vápenatého (13.6.)
- Neutralizace kyseliny hydroxidem s termometrickou indikací ekvivalence (13.7.)

Příprava zásobních roztoků:

1) Do odměrné baňky 100 ml se připraví 1M roztok H_2SO_4 z konc. H_2SO_4 a destilované vody tak, že do baňky s asi 60 ml vody vlejeme opatrně konc. kyselinu (spotř. 5,8 ml 93% H_2SO_4). Roztok se značně zahřeje zředovacím teplem, je nutno ho nejprve ochladit pod tekoucí vodou a pak doplnit po značku.

2) Do odměrné baňky 250 ml se připraví 1,5M roztok NaOH z tuhého NaOH a destilované vody (použije se 4% nadbytek NaOH vůči teorii). Je-li nutné, roztok se ochladí pod tekoucí vodou.

3) Zásobní roztoky se temperují min. 20 minut v termostatu udržovaném na teplotě 25°C. Pokud není termostat k dispozici, použijte vodní lázně a teplotu udržujte přidávkou teplé vody - při poklesu, resp. studené vody - při vzrůstu teploty nad zvolenou mez. Termochemická měření je výhodné provádět při teplotě 25°C, neboť tak získáme údaje, z nichž je možno jednoduše získat hodnoty standardních molárních entalpií.

13.5. Stanovení neutralizační entalpie reakce H_2SO_4 s NaOH

1) Válcem odměříme 50 ml vytemperovaného roztoku 1M H_2SO_4 a vlejeje do nádoby kalorimetru. Bezprostředně nato přidáme naráz 33,3 ml vytemperovaného roztoku 1,5M NaOH.

2) Kalorimetr okamžitě přikryjeme víčkem, vložíme teploměr a krouživými pohyby (nikoliv třepáním) celého kalorimetru směs dobře promícháme. Odečteme co nejpřesněji ustálenou teplotu, tj. teplotu, která se v průběhu 30 sekund již nemění (teplota směsi vzrostla o několik stupňů). Pozor - máte-li teploměr s kratším stonkem a sloupec rtuti je skryt pod víčkem, odečítejte vždy teplotu po krátkém zvednutí víčka, ne povytažením teploměru z roztoku. Tento postup dodržujte při všech měřeních.

3) Vypočte se neutralizační entalpie reakce proběhlé v kalorimetru, tj. reakce



postup:

- vypočte se Q_r ze vztahu $Q_r = C \cdot \Delta T$

kde ΔT je naměřený rozdíl teplot a C je tepelná kapacita kalorimetru.

Z časových důvodů se v této práci nestanoví experimentálně, ale dosadí se hodnota $C = 390 \text{ JK}^{-1}$ odvozená z dříve provedených experimentů s tímto typem kalorimetru.

- vypočte se neutralizační entalpie ΔH_1 ze vztahu $\Delta H_1 = -Q_r/n$

kde n je počet molů vzniklého produktu (NaHSO_4)

4) Stanoví se neutralizační entalpii ΔH_2 reakce



postup:

-provedou se úkony popsané v bodech 1 až 3 s tím rozdílem, že se použije dvojnásobné množství, tj. 66,7 ml 1,5M NaOH a jiná hodnota kapacity nádoby $C = 530 \text{ JK}^{-1}$ (protože je jiná výsledná hmotnost roztoku). Také výsledná změna teploty roztoku bude výrazně větší.

- neutralizační entalpie je dána vztahem $\Delta H_2 = -Q_r/n$,

kde n je počet molů vzniklého Na_2SO_4 .

5) Na základě platnosti Hessova zákona, ze znalosti hodnot ΔH_1 a ΔH_2 , se vypočte neutralizační entalpie ΔH_3 reakce



Pokuste se komentovat velikost naměřených hodnot ΔH_1 , ΔH_2 a ΔH_3 .

13.6. Stanovení rozpouštěcích entalpií bezvodého a hydratovaného chloridu vápenatého

1) V misce opatrně přežhňte cca 5g bezvodého granulovaného CaCl_2 (preparáty označené jako bezvodé, pokud nejsou pečlivě uzavřeny, obsahují jisté množství vody). Do pečlivě vysušené zkumavky odsypte cca 4-4,5g preparátu, uzavřete zátkou a přesně zvažte.

2) Zkumavku nechte temperovat minimálně 10 min v lázni udržované na 25°C.

3) Do kalorimetru předložte 70 ml vody 25°C teplé. Vsypte bezvodý chlorid vápenatý a zkumavku hned uzavřete zátkou. Obsah kalorimetru uzavřete víčkem a promíchejte krouživými pohyby celého kalorimetru. Odečtěte ustálenou teplotu, tj. teplotu, kdy se veškerý CaCl_2 rozpustil (teplota směsi výrazně vzrostla) a teplota se již dále nezvyšuje.

4) Prázdňou zkumavku i se zátkou zvažte a vypočítejte přesnou hmotnost navážky chloridu vápenatého.

5) Rozpouštěcí entalpie bezvodého CaCl_2 se vypočte takto:

- vypočte se reakční teplo Q_r ze vztahu $Q_r = C \cdot \Delta T$

kde ΔT - naměřený rozdíl teplot a C je tepelná konstanta kalorimetru, která má pro dané podmínky hodnotu 338 JK^{-1}

- rozpouštěcí entalpie $\Delta H_f(\text{CaCl}_2)$ je pak dána vztahem

$$\Delta H_f(\text{CaCl}_2) = -Q_r/n$$

kde n je počet molů použitého bezvodého chloridu vápenatého.

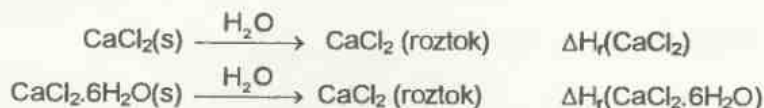
6) V dalším experimentu se stanoví rozpouštěcí entalpie hexahydrátu chloridu vápenatého. Bude se přitom postupovat v zásadě stejně jako při stanovení rozpouštěcí entalpie bezvodého chloridu vápenatého, tj. podle bodů 2 až 5 s těmito rozdíly:

- do zkumavky se naváží 7,8 - 8 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (preparát by měl být krystalický, rozteklé preparáty pro tyto účely nejsou vhodné)
- velmi pečlivě se musí dbát na úplné rozpuštění preparátu, který se rozpouští obtížněji, a za mírného snížení teploty reakční směsi (reakce je endotermní)
- pro výpočet Q_r se použije, s ohledem na jinou hmotnost systému, hodnota $C = 354 \text{ JK}^{-1}$. Potom platí

$$\Delta H_f(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = -Q_r / n,$$

kde n je počet molů použitého hexahydrátu chloridu vápenatého.

7) Na základě stanovených rozpouštěcích entalpií, tj. entalpií reakcí



vypočtete s využitím Hessova zákona hydratační entalpii ΔH_h chloridu vápenatého, tj. entalpii procesu vyznačeného reakcí



13.7. Termometrická titrace kyseliny roztokem NaOH

V této práci si ukážeme možnost detekce bodu ekvivalence při titraci kyseliny zásadou využitím značného reakčního tepla, vznikajícího při neutralizaci (neutralizační entalpie).

Postup:

- 1) Odměříte přesně 10 ml vzorku neznámé dvojsytné kyseliny do kalorimetru a zředíte 30 ml destilované vody.
- 2) Změříte a zapišete výchozí teplotu směsi (nemusí být 25 °C).
- 3) Přidávejte do směsi pomocí pipety nebo jiného dávkovacího zařízení v porcích nepřevyšujících 4-5 ml roztok 1,5M NaOH z válce, v němž jeho počáteční množství činilo 60 ml. Po každém přidavku směs zamíchejte krouživým pohybem celého kalorimetru a odečtete ustálenou teplotu. Naměřené hodnoty zapíšíte do tabulky.

| | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|-------|
| Celkový objem přidaného 1,5M NaOH (ml) | | | | | | |
| rovnovážná teplota (°C) | | | | | | |

- 4) Sestrojte graf, kde na ose x vynášíte celkový přidaný objem 1,5M NaOH, na ose y naměřenou teplotu. Závislost teplota - spotřeba NaOH musí vykazovat nejprve výrazný růst teploty a potom stagnaci, či dokonce mírný pokles. Pozorovaný zřetelný zlom v závislosti teplota - spotřeba indikuje ekvivalenci. Odečtete spotřebu NaOH odpovídající ekvivalenci, která by měla být na průsečíku extrapolovaných průběhů obou větví křivky.
- 5) Stanovení ještě jednou zopakujte a vypočtete průměrnou spotřebu.
- 6) Vypočtete koncentraci neznámé kyseliny ze vztahu

$$c = c(\text{NaOH}) \cdot \frac{v_b}{2.10}$$

kde v_b je průměrná spotřeba roztoku NaOH (ml).

13.8. Otázky

- 1) Proč je důležité znát tepelné zabarvení chemické reakce?
- 2) Jak je definována standardní molární entalpie reakce?
- 3) Jak zní Hessův zákon?
- 4) Jaký je rozdíl mezi slučovací a spalnou entalpií látky?
- 5) Co to je adiabatický děj?
- 6) Bylo zjištěno, že neutralizace jednoho molu libovolné jednosytné silné kyseliny je doprovázena zhruba stejným tepelným zabarvením reakce. Co z toho vyplývá?
- 7) Popište procesy, probíhající při rozpouštění bezvodého CaCl_2 .
- 8) Většina bezvodých solí se rozpouští za vývoje tepla, většina hydrátů naopak při rozpouštění teplo spotřebovává. Umíte tento fakt alespoň kvalitativně vysvětlit?
- 9) Odvoďte vzorec použitý v kapitole 13.7. odst.6.
- 10) Co je to kalorimetr?

14. Rychlost chemické reakce

14.1. Úvod

Při řešení řady technologických problémů chemických výroby je stejně důležité znát nejen to, co při reakci vzniká, ale také jak rychle reakce probíhá, případně na čem tato reakční rychlost závisí. Rychlost chemické reakce se formuluje jako časová změna reakčního obrátu, neboli jako změna počtu molů reagující látky za jednotku času, dělená příslušným stechiometrickým koeficientem. Za isochorických podmínek ($\Delta V = 0$), což bývá u nejčastěji sledovaných systémů - roztoků vždy splněno, můžeme proto formulovat reakční rychlost jako časovou změnu látkové koncentrace reagující látky dělenou daným stechiometrickým koeficientem. Tak pro reakci



je reakční rychlost v dána rovnicí

$$v = -\frac{d[A]}{a dt} = -\frac{d[B]}{b dt} = \frac{d[C]}{c dt}$$

Reakční rychlost této reakce můžeme také vyjádřit obecným vztahem

$$v = k [A]^m [B]^n$$

kde k je tzv. rychlostní konstanta a m, n jsou řády reakce vzhledem ke složce A , resp. B . Součet $m + n$ se nazývá celkový řád reakce. Připomínáme, že hodnoty m a n nemají žádný vztah ke stechiometrickým koeficientům a, b , nýbrž jsou odvislé od mechanismu reakce. Jejich hodnota může být i nulová a nemusí být ani celočíselná. Rychlostní konstanta k není jednoduchou veličinou, ale je v ní zahrnut jak vliv teploty na reakční rychlost, tak i vliv specifika daného reakčního systému a velikosti jeho aktivační energie. Závislost rychlostní konstanty na teplotě se obvykle vyjadřuje pomocí Arrheniova vztahu

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

kde

- A = konstanta (frekvenční faktor)
- E = aktivační energie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R = univerzální plynová konstanta ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T = teplota reakce (K)

14.2. Udržování konstantní teploty

Jak bylo ukázáno v předchozím odstavci, závisí reakční rychlost na teplotě. Je proto nezbytnou podmínkou kinetických měření, tj. měření reakčních rychlostí, udržování reakční teploty na zvolené konstantní hodnotě. Nejjednodušší a velmi přesný způsob získání konstantní teploty je využití fázových přeměn čistých látek, např. tání nebo varu. Je všeobecně známé udržování teploty 0°C pomocí směsi ledu a vody či naopak teploty 100°C ve vroucí vodě. Takových vhodných systémů je však málo a výběr konstantních teplot tudíž velmi omezený. V praxi proto používáme tzv. termostaty, tj. lázně (obvykle vodní) opatřené míchadlem, čerpadlem a elektronickou regulací teploty lázně pomocí topného tělesa, spínaného vhodným typem regulačního teploměru. Podle typu regulačního zařízení lze dosáhnout konstantní teploty s přesností $\pm 0,1^\circ\text{C}$ i lepší, a to v rozmezí od teploty laboratoře až téměř do 100°C , a při použití např. silikonového oleje i podstatně více. Vyrábějí se i termostaty (tzv. kryostaty) pro teploty nižší než laboratorní.

Není-li k dispozici termostat, lze v laboratoři improvizovat temperaci na zvolenou konstantní teplotu tak, že dostatečně velkou vodní lázeň (nejlépe několik litrů) udržujeme co nejpřesněji na zvolené teplotě malými přídávky teplé vody, jde-li o teploty vyšší než laboratorní, resp. ledové vody, jde-li o teploty nižší. Při pečlivé práci lze dosáhnout stability lepší než $\pm 0,25^\circ\text{C}$.

14.3. Sledování závislosti reakční rychlosti na teplotě a na koncentraci

V této práci bude sledována rychlost reakce thiosíranu sodného s kyselinou sírovou, vedoucí ke vzniku nestálé kyseliny thiosírové, dále se rozkládající podle rovnice



Rychlost reakce se bude měřit pomocí doby, která uplyne od smíchání reakčních komponent až do okamžiku, kdy se objeví zákal způsobený vylučující se sírou. Platí, že čím kratší interval uplyne od smíchání do vzniku zákalu, tím reakce probíhá rychleji. Protože od smíchání do objevení zákalu proběhne reakce jen v nepatrném rozsahu několika málo procent, můžeme při vyhodnocování použít metody tzv. počátečních rychlostí, tj. je možno považovat koncentrace reagujících komponent za rovné koncentracím počátečním. Serii dvanácti měření se stanoví závislost rychlosti této reakce jednak na koncentraci jedné z reagujících komponent (thiosíranu), jednak na teplotě.

14.4. Měření reakčních rychlostí

Protože je třeba současně sledovat reakční směs a čas reakce, provádí tento experiment dvojice posluchačů.

14.4.1. Příprava základních roztoků

1. Ze zásobního roztoku 3M H_2SO_4 se odpipetují 4 ml do odměrky 50 ml, doplní se destilovanou vodou po značku a promíchá, čímž se získá základní roztok kyseliny o koncentraci 0,24 M.

2. naváží se 7,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (nebo ekvivalentní množství soli bezvodé), rozpustí se v cca 80 ml vody, převede kvantitativně do odměrky 100 ml, doplní destilovanou vodou po značku a promíchá, čímž se získá základní roztok thiosíranu o koncentraci 0,3 M.

14.4.2. Příprava reakčních směsí

Do osmi označených zkumavek se napipetují základní roztoky podle tabulky. Zkumavky se nechají alespoň 10 minut temperovat v lázni udržované při teplotě 20°C.

| roztok \ zkumavka | A ₁ | A ₂ | B ₁ | B ₂ | C ₁ | C ₂ | D ₁ | D ₂ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| H_2SO_4 (ml) | 2 | | 2 | | 2 | | 2 | |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml) | | 2 | | 4 | | 6 | | 8 |
| destil. voda (ml) | | 6 | | 4 | | 2 | | 0 |

14.4.3. Měření rychlosti reakce

Rychlost reakce bude měřena stopkami nebo hodinkami ukazujícími sekundy. Jeden student měří čas, druhý provádí experiment.

Ve vybraný okamžik ($t = 0$) se přileje roztok A_2 k roztoku A_1 . Krátce se zatřepe (~ 1 sec) a sleduje se okamžik, kdy se směs zakalí vznikající sírou. Odečte se čas a запиše do tabulky. Je nezbytné odečítat čas do vzniku zákalu pokud možno stejné hustoty. Měření se velmi zpřesní, podloží-li se reakční zkumavka papírem s namalovanou značkou, např. tečkou. Regstruje se pak okamžik, kdy značka přestane být přes zákal vidět.

Totéž se provede s roztoky B, C a D (pozor, reakční časy se budou vůči měření roztoku A výrazně zkracovat). Použité roztoky se slijí do připravené baňky a zkumavky se vyčistí.

Celá serie měření s roztoky připravenými podle 14.4.2. se provede ještě při teplotách 30° a 40°C. Pokud by nebyl k dispozici termostat nastavený na potřebnou teplotu, je možno použít lázně v níž se udržuje konstantní teplota způsobem popsaným v kapitole 14.2. tak, aby se neodchylovala více než o 0,25°C od jmenovité hodnoty (poznámka: jmenovitá hodnota teploty není tak podstatná jako to, aby byla konstantní. Stejně platné výsledky se získají i při teplotách např. 19 °C, 30,5 °C a 40,7 °C.)

14.4.5. Vyhodnocení výsledků měření

Naměřené hodnoty reakčních časů se запиší do tabulky. Doplní se další vyznačené hodnoty.

| teplota | | 20 °C $1/T =$ | | | 30 °C $1/T =$ | | | 40 °C $1/T =$ | | |
|---------|-------------------------------|---------------|-----|--------|---------------|-----|--------|---------------|-----|--------|
| roztok | $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ | t | 1/t | log1/t | t | 1/t | log1/t | t | 1/t | log1/t |
| A | | | | | | | | | | |
| B | | | | | | | | | | |
| C | | | | | | | | | | |
| D | | | | | | | | | | |

Vypočte se a запиše do tabulky počáteční koncentrace thiosíranu ve směsích A až D.

Je zřejmé, že rychlost tělesa můžeme určit z doby, ve které urazí určitou dráhu. Čím je tato doba kratší, tím je rychlost tělesa vyšší. Stejně tak na rychlost reakce můžeme usuzovat z času, ve kterém dospěje do stejného stadia. Čím je tento čas kratší, tím reakce probíhá rychleji. V našem konkrétním případě je tento čas dán dosažením stejného zákalu síry. Proto platí, že rychlost reakce je nepřímo úměrná naměřenému času:

$$v \sim 1/t.$$

Tohoto poznatku s výhodou využijeme v dalším úkolu.

14.4.5.1. Určení závislosti rychlosti na koncentraci thiosíranu $v = \text{konst.} [S_2O_3]_t^m$

Úkolem je zjistit, jak se mění reakční rychlost se změnou počáteční koncentrace thiosíranu. Do grafu se proto vynese závislost $1/t$ (tj. veličiny úměrné rychlosti reakce) vůči koncentraci thiosíranu, vždy pro danou teplotu (tj. $1/t$ na ose y, $[S_2O_3^2]$ na ose x). Závislost by měla mít obecně tvar

$$v = \text{konst.} \cdot [S_2O_3^2]^m,$$

kde m je řád reakce vzhledem k thiosíranu.

Uveďte do protokolu, jakou hodnotu m jste našli. (stačí určit, je-li $m < 1$, $= 1$, > 1). Netřeba připomínat, že pro $m = 1$ je průběh lineární.

14.4.5.2. Stanovení závislosti reakční rychlosti na teplotě

V jednotlivých seriích měření se určí, kolikrát se změní rychlost reakce při změně teploty o 10°C , tj. vypočte se poměr v_{40}/v_{30} , resp. v_{30}/v_{20} (opět využijeme, že $v \sim 1/t$). Z naměřených hodnot se vypočte průměr.

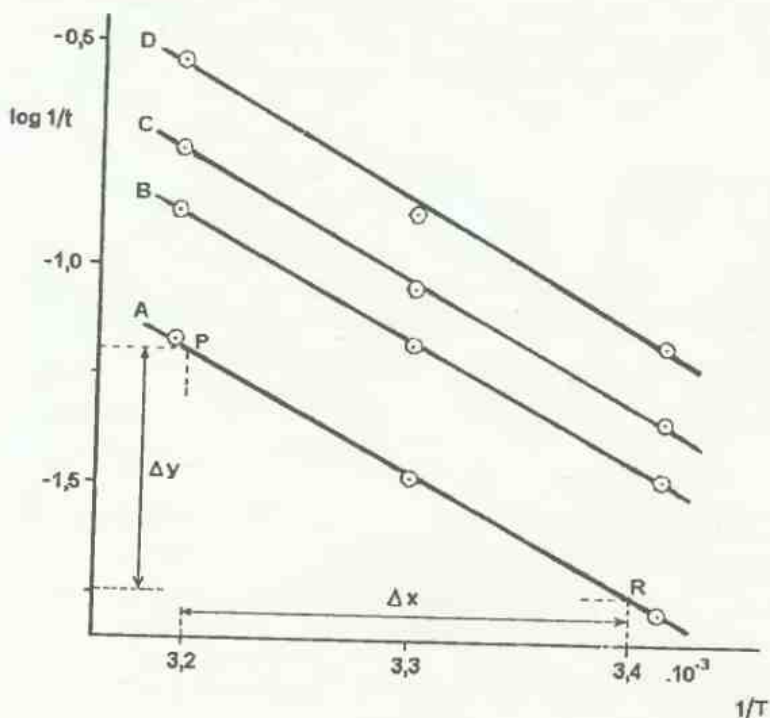
14.4.5.3. Stanovení aktivační energie reakce

Aktivační energii reakce rozkladu thiosíranu v kyselém prostředí se stanoví z Arrheniova vztahu. Zvláště výhodné je jeho použití v logaritmovaném tvaru v úpravě pro dekadické logaritmy:

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T}$$

Tento tvar je totiž rovnice přímky v souřadnicích $\log k$ vůči $1/T$. Jsou-li koncentrace reagujících látek konstantní (tj. thiosíranu a H_2SO_4), jak je tomu v tomto měření (viz představa počátečních koncentrací), je podle obecného vztahu pro reakční rychlost, uvedeného na počátku této práce, rychlostní konstanta k úměrná reakční rychlosti v, tj. vlastně $1/t$. Můžeme proto vynášet místo $\log k$ závislost $\log 1/t$ vůči $1/T$, vždy pro dané složení (A, B, C a D) a teplotu 20, 30 a 40°C . Tyto tři experimentální body se proloží co nejlépe přmkou. Směnice této lineární závislosti bude, jak je zřejmé z logaritmovaného tvaru Arrheniova vztahu, $E/2,303R$. (Při pečlivém provedení experimentu by měl mít získaný soubor čtyř lineárních závislostí pro jednotlivé koncentrace thiosíranu přibližně stejný sklon).

Vypočtete hodnoty této směnice pro serie A až D a spočtete průměr. Z něj stanovte hodnotu aktivační energie E. Jako vodička pro výpočet směnice a E využijte níže nakreslené schema (pozor - použité hodnoty $1/t$ jsou fiktivní).



Směnice lineární závislosti, neboli její sklon se dá stanovit více způsoby. Často se používají různé statistické metody, např. metoda nejmenších čtverců aj. Pro naše účely je vyhovující určení směnice jako poměru rozdílu souřadnic Δy a Δx dvou od sebe dostatečně vzdálených bodů, např. tak, jak je naznačeno ve schématu pro body P a R. Tak pro serii A:

$$\begin{aligned} \text{směnice} &= (y_R - y_P) / (x_R - x_P) = \\ &= -1,74 - (-1,18) / (3,4 - 3,2) \cdot 10^{-3} \\ &= -2,80 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

Analogickým způsobem se určí směnice závislosti zbývajících serií:

$$B: -2,75 \cdot 10^3,$$

$$C: -2,83 \cdot 10^3,$$

$$D: -2,95 \cdot 10^3.$$

Průměrná hodnota pak činí:
směnice = $-2,833 \cdot 10^3$ (K)

(Vypočtená aktivační energie by měla mít hodnotu řádově 10^4 J mol⁻¹).

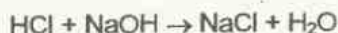
14.5. Otázky

- 1) Co je to rychlost chemické reakce?
- 2) Na čem závisí rychlost chemické reakce?
- 3) Proč je třeba při kinetických měřeních pečlivě sledovat teplotu reakce?
- 4) Uveďte vám známý případ využití konstantní teploty fázové přeměny.
- 5) Kdy závisí rychlost chemické reakce na tlaku?
- 6) Co si představujete pod pojmem aktivační energie?
- 7) Proč je možno při našem stanovení E vynášet $\log 1/T$ místo $\log k$?
- 8) Znáte nějaký děj, jehož rychlost nezávisí na teplotě?

15. Stechiometrie acidobazických reakcí

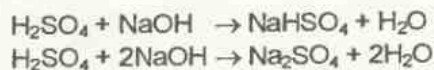
15.1. Úvod

Stechiometrii reakce rozumíme molární poměry, v nichž látky vzájemně reagují. U reakcí acidobazických budeme stechiometrii rozumět molární poměry, v nichž kyselina reaguje se zásadou za vzniku soli. U jednosytných kyselin a zásad je situace nejjednodušší. Obě látky mohou spolu reagovat výhradně v molárním poměru 1:1, tak jak udává rovnice pro typický případ:

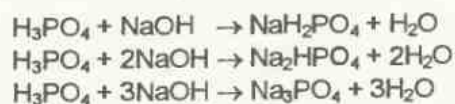


Stejně tak bude reagovat jakákoli jiná jednosytná kyselina, např. chloristá HClO_4 , dusičná HNO_3 , octová CH_3COOH atd.

Už ne tak prostá situace je u kyselin dvojsytných, např. kyseliny sírové. Zde reakce s hydroxidem sodným probíhá podle rovnic:



Vidíme, že podle podmínek reakce může reagovat 1 mol kyseliny s jedním nebo dvěma moly hydroxidu za vzniku kyselé či normální soli. Ještě komplikovanější situace je u kyseliny trojsytné, např. H_3PO_4 , jejíž jeden mol může reagovat s hydroxidem sodným trojím způsobem:



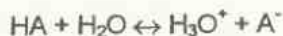
za spotřeby jednoho, dvou nebo tří molů NaOH . V dalších odstavcích si ukážeme jak kontrolovat průběh neutralizace a dosáhnout tak neutralizace do žádoucího stupně.

Na tomto místě si dovolme malou odbočku a připomeňme si termín chemický ekvivalent a nepoužívané termíny val a normalita, se kterými se běžně setkáváme ve starší odborné literatuře. V acidobazických reakcích považujeme za chemický ekvivalent formální část (zlomek) molekuly nebo iontu, který poskytne jeden ion H^+ nebo s ním zreaguje. Ekvivalent jednosytné kyseliny je vždycky roven celé molekule kyseliny. U dvojsytné však může být dvojnásobek. Např. v námi použitém příkladě je pro první rovnici H_2SO_4 , pro druhou však $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$. Analogicky pro kyselinu fosforečnou je její chemický ekvivalent v uvedených reakcích s NaOH postupně H_3PO_4 , $1/2 \text{H}_3\text{PO}_4$ a $1/3 \text{H}_3\text{PO}_4$.

Ve starší chemické literatuře byl mol chemických ekvivalentů nazýván val a koncentrace, uváděná ve valech na litr roztoku, byla nazývána normalitou. Právě proto, že velikost valu závisela na chemické reakci, byla tudíž veličinou nekonstantní, normalita jako způsob udávání koncentrace byla v současné době opuštěna.

15.2. Pojem pH roztoku

Je třeba si uvědomit, že silné kyseliny jsou zcela, a slabé kyseliny částečně v roztoku disociovány podle rovnice



Množství iontů H_3O^+ v roztoku, přesněji řečeno jejich látková koncentrace $[\text{H}_3\text{O}^+]$, je mírou kyselosti roztoku. Naproti tomu zásady dissociují za vzniku iontů OH^- , jejichž koncentrace bude mírou alkality roztoku. Dále je třeba mít na paměti, že koncentrace iontů H_3O^+ a OH^- v roztoku nemohou být libovolné, ale jsou spolu svázány vztahem

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (t = 22^\circ\text{C})$$

Při praktickém posuzování kyselosti či alkality roztoku nepoužíváme přímo koncentrační údaj, nýbrž jeho záporný dekadický logaritmus, který označujeme

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{resp.} \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

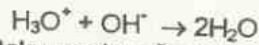
Sami lehce zjistíte, že platí $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, takže k posouzení roztoku stačí pouze pH, přičemž v kyselých roztocích je $\text{pH} < 7$ v alkalických pak $\text{pH} > 7$. Čistá voda má $\text{pH} = 7$.

Stanovení pH roztoku patří v chemii k nezákladnějším operacím. Provádí se v zásadě dvojitým způsobem:

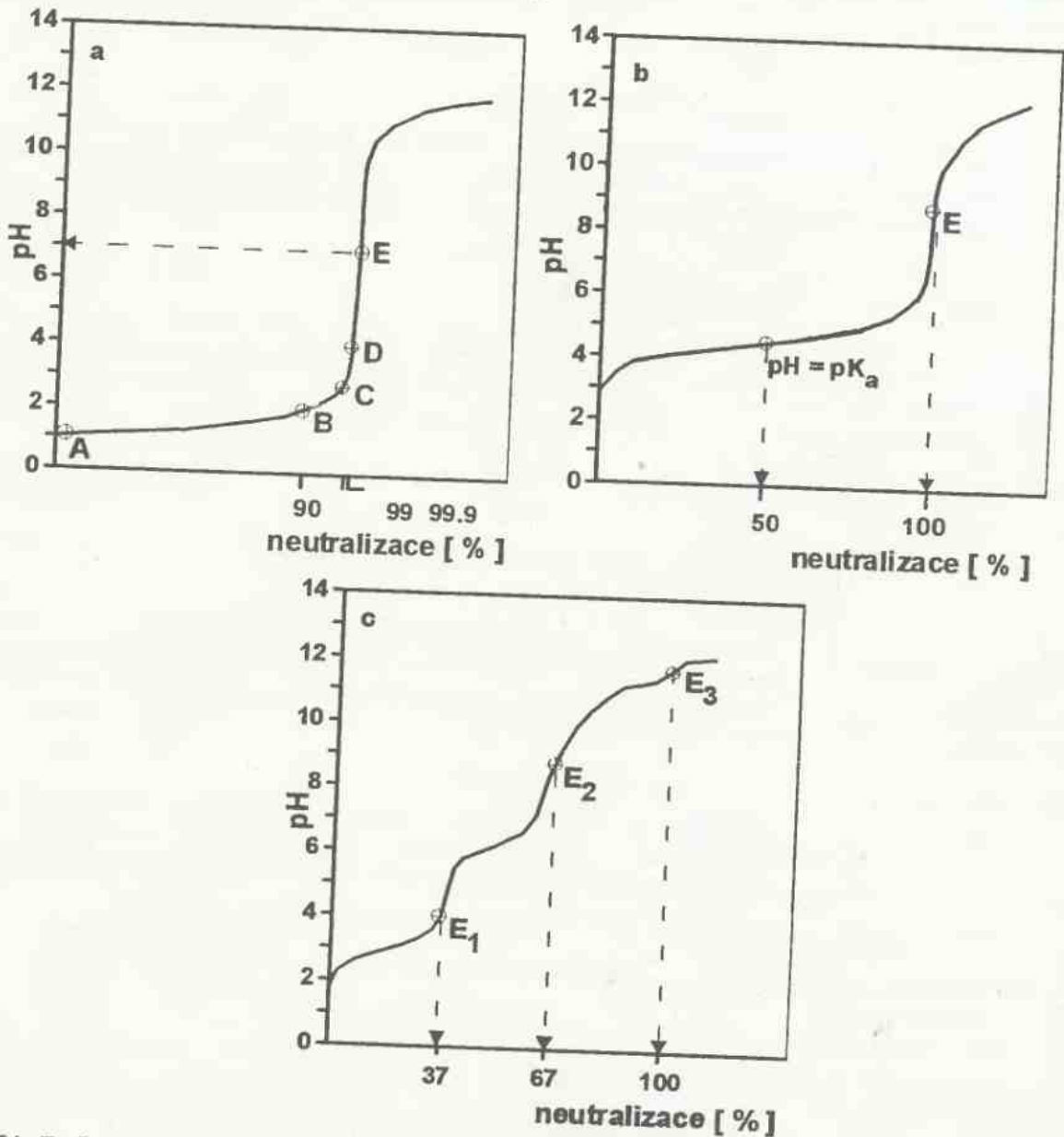
- stanovení pomocí indikátorů.
- stanovení pomocí měření potenciálu elektrody reagující na koncentraci H_3O^+ , např. elektrody skleněné.

15.3. Změna kyselosti při neutralizaci

Přidáváme-li roztok zásady k roztoku kyseliny, mění se obecně pH roztoku. Protože neutralizace je v podstatě reakce



iontů H_3O^+ v roztoku ubývá a pH roztoku postupně roste. Změna pH v závislosti na množství přidaného hydroxidu však není lineární. Křivka závislosti pH na množství přidané zásady při neutralizaci silné kyseliny má přibližně exponenciální průběh, jak si ukážeme v následujícím myšleném experimentu. Mějme např. 0,1M roztok HCl, jehož pH = 1 (HCl je zcela dissociována a proto $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1}$, bod A, obr. 15.a.). Tuto kyselinu budeme postupně neutralizovat z 90%, 99% a 99,9%. Příslušná látková množství zreagovaných H_3O^+ budou činit 10%, 1% a 0,1% původního množství. Příslušné hodnoty pH pak budou 2, 3 a 4 (body B, C, D). K úplné neutralizaci dojde v bodě E, kdy pH roztoku dosáhne hodnoty 7. Každý další přídavek hydroxidu pak povede ke vzniku alkalické reakce roztoku (křivka nad bodem E).



Obr. 15.1. Změna pH při neutralizaci silné kyseliny silnou zásadou (a), slabé kyseliny silnou zásadou (b), kyseliny fosforečné silnou zásadou (c).

Poněkud komplikovanější křivka se získá při neutralizaci slabé kyseliny, která je v roztoku dissociována jen částečně (např. kyselina octová). Pak se pH roztoku mění podle vztahu

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{p}{100 - p}$$

kde p - procento neutralizace kyseliny
 K_a - disociační konstanta kyseliny, pK_a - záporný logaritmus disociační konstanty.

Vztah platí dobře v rozmezí p od 10% do 90%. Průběh takové neutralizace, kde křivka má typický esovitý charakter, uvádí obr. 15.b. Významnějším faktem je však to, že k úplné neutralizaci kyseliny nedojde při $\text{pH} = 7$, ale při hodnotě poněkud vyšší, závislé na síle kyseliny. Přesně je pH ekvivalence dáno tím, jaké pH má vzniklá sůl; tj.

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_a + 1/2 \log c(\text{solí}).$$

Za pozornost stojí též oblast kolem bodu poloviční ekvivalence, kdy $\text{pH} = \text{pK}_a$. V této oblasti je změna pH při neutralizaci nejmenší, tuto oblast nazýváme oblastí pufrční.

Komplikovanější tvar neutralizační křivky získáme tehdy, je-li slabá kyselina vícesytná. Potom můžeme na křivce pozorovat tolik skoků (tolik esovitých změn) kolik sytností má kyselina. Je to logické, protože neutralizace nastává postupně, není možné aby vedle sebe existoval např. ion PO_4^{3-} a H_3PO_4 . Schematický průběh změny pH při neutralizaci trojsytné kyseliny fosforečné uvádí obr. 15c. S dostatečnou přesností můžeme pH ekvivalence do prvního stupně (E_1 , vznik H_2PO_4^-) a do druhého stupně (E_2 , vznik HPO_4^{2-}) vypočítat ze vztahu

$$\begin{aligned} \text{pH}(E_1) &= 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) \\ \text{pH}(E_2) &= 1/2 (\text{pK}_2 + \text{pK}_3) \end{aligned}$$

kde K_1 , K_2 a K_3 jsou disociační konstanty kyseliny fosforečné do prvního, druhého a třetího stupně.

Poznámka: Úvahy, které jsme si ukázali pro systém slabá kyselina - slabá zásada se dají analogicky provést pro systém slabá zásada - silná kyselina; seznámíte se s nimi ve cvičeních předmětu obecná a anorganická chemie.

15.4. Změna pH při srážení nerozpustných hydroxidů

Přidáváme-li roztok hydroxidu do roztoku kovového iontu tvořícího nerozpustný hydroxid, dochází přitom také ke změně pH . Tato změna se ovšem řídí zcela jinou zákonitostí než neutralizace kyseliny. Při vzniku prvních vloček sraženiny je koncentrace OH^- iontů a koncentrace iontu kovu vzájemně vázána součinem rozpustnosti K_s . Necht' pro nerozpustný hydroxid $\text{M}(\text{OH})_n$ platí, že

$$K_s = [\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]^n$$

potom platí

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[n]{\frac{K_s}{[\text{M}^{n+}]}} \quad \text{resp.} \quad \text{pOH} = 1/n \text{pK}_s + 1/n \log [\text{M}^{n+}]$$

Můžeme se přesvědčit, že při srážení hydroxidu se zpočátku mění pH jen málo. Tak při srážení hydroxidu dvojmocného kovu, např. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, se vysrážení 99% přítomné soli projeví změnou pH o jednotku. Lze tedy uzavřít, že při srážení nerozpustných hydroxidů pH roztoku nepatrně roste až do ekvivalence, první nadbytek hydroxidu se projeví náhlým skokem pH do alkalické oblasti.

15.5. Odměrná analýza

Jedna z často používaných metod kvantitativní analýzy je odměrná analýza. K roztoku stanovované látky se po částech přidává roztok činidla známé koncentrace až je dosažen tzv. bod ekvivalence, kdy jsou si chemicky ekvivalentní látková množství stanovované látky a přidávaného činidla.

Podle charakteru reakcí rozdělujeme odměrná stanovení do několika skupin:

- metody neutralizační (acidobazické)
- metody založené na vzniku málo rozpustných sloučenin (srážecí titrace)
- metody komplexotvorné
- metody oxidačně redukční

Reakce, na níž je odměrné stanovení založeno, musí mít dostatečnou rychlost, musí probíhat kvantitativně a musí být jedinou reakcí, která v soustavě probíhá. Dále musí být splněn požadavek vhodné indikace bodu ekvivalence. K určení bodu ekvivalence používáme vizuální a instrumentální analytické metody.

Neutralizační metody, které jsou založeny na protolytických reakcích, dělíme podle povahy titračního činidla dále na metody acidimetrické (titrace roztoky kyselin) a alkalimetrické (titrace roztoky zásad). Vizuální indikace bodu ekvivalence (konec titrace) je založena na vlastnostech acidobazických (neutralizačních indikátorů). Jsou to slabé organické kyseliny nebo zásady, jejichž zbarvení roztoku závisí na pH a s tím související změnou struktury indikátoru. Při změně struktury (např. změna počtu a polohy dvojných vazeb) absorbuje molekula indikátoru světlo jiné vlnové délky, což je příčinou barevné změny. V roztoku kyselého formy indikátoru HInd probíhá následující protolytická reakce:



S rovnovážnou konstantou (indikátorovou konstantou) $K_{\text{HInd}} = [\text{H}^+][\text{Ind}^-] / [\text{HInd}]$. Zápomý logaritmus

indikátorové konstanty se nazývá indikátorový exponent (pK_{HInd}). Barevnou změnu indikátoru vnímáme v určitém rozmezí pH, které se nazývá funkční oblast indikátoru. Je přibližně široká 2 jednotky pH a nemusí být symetrická kolem pK_{HInd} . Množství použitého indikátoru v titrované směsi musí být tak malé, aby spotřeba odměrného činidla na druhou formu indikátoru byla zanedbatelná ve srovnání se spotřebou na stanovovanou látku. Pro správnou volbu indikátoru je třeba znát průběh změny pH při titraci a hodnotu pH roztoku v bodě ekvivalence. V následující tabulce jsou uvedeny oblasti přechodu běžných acidobazických indikátorů:

| Název | Zbarvení formy | | Funkční oblast pH (20 °C) |
|-------------------------|----------------|----------------|------------------------------|
| | Kyselé | Zásadité | |
| Methylová zeleň | žlutá | zelenomodrá | 0,1 - 2,3 |
| Thymolová modř | červená | žlutá | 1,2 - 2,8 |
| Pentamethoxylová červeň | fialová | bezbarvá | 1,2 - 3,2 |
| Methylová žlut' | červená | žlutá | 2,9 - 4,0 |
| Methylová oranž | červená | oranžová | 3,1 - 4,4 |
| Bromfenolová modř | žlutá | modrá | 3,0 - 4,6 |
| Kongočerveň | modrá | červená | 3,0 - 5,0 |
| Bromkresolová zeleň | žlutá | modrá | 3,8 - 5,4 |
| Methylová červeň | červená | žlutá | 4,4 - 6,2 |
| Bromthymolová modř | žlutá | modrá | 6,0 - 7,6 |
| Fenolová červeň | žlutá | červená | 6,8 - 8,0 |
| Kresolová červeň | žlutá | červená | 7,2 - 8,8 |
| Thymolová modř | žlutá | modrá | 8,0 - 9,6 |
| Fenolftalein | bezbarvá | červená | 8,2 - 10,0 |
| o - Kresolftalein | bezbarvá | červenofialová | 8,2 - 10,0 |
| Thymolftalein | bezbarvá | modrá | 9,3 - 10,5 |
| Nitramin | bezbarvá | hnědá | 10,8 - 13,0 |

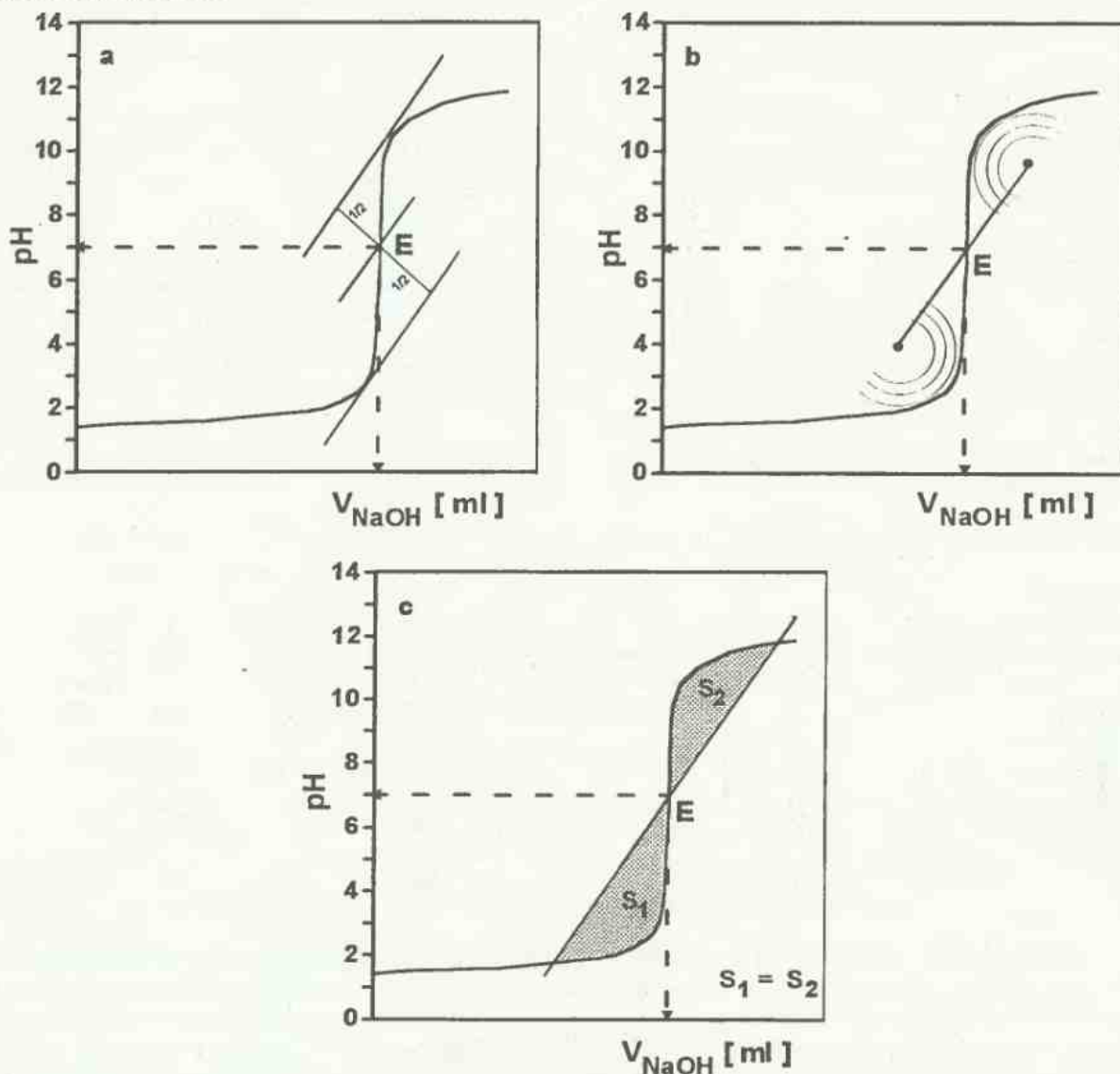
Při instrumentální indikaci bodu ekvivalence neutralizačních titrací se nejčastěji používá indikace potenciometrická, kde se měří rozdíl potenciálů indikační a srovnávací elektrody v závislosti na objemu titračního činidla. Potenciál vhodné indikační elektrody závisí na koncentraci volných, dosud nevytitrovaných iontů H^+ . Nejčastěji používanou elektrodou při neutralizačních titracích je skleněná elektroda. Je to banička ze speciálního skla, které může do svého částečně hydratovaného povrchu přijímat vodíkové ionty výměnou za ionty sodné úměrně k jejich koncentraci, resp. aktivitě v měřeném roztoku. Zjednodušeně lze říci, že se vnější povrch baničky nabíjí na potenciál úměrný hodnotě pH měřeného roztoku. Vnitřek skleněné elektrody je naplněn tlumičem pH, který udržuje potenciál vnitřní stěny baničky na konstantní hodnotě. Měří se tedy rozdíl potenciálů vnitřního a vnějšího povrchu baničky. Do tlumiče pH v baničce je proto ponořena vnitřní (svodná), nejčastěji chloridostříbrná elektroda.

Grafickým znázorněním závislosti pH na objemu přidaného odměrného činidla je titrační křivka acidobazických reakcí. Při kreslení křivky se vyrovnají drobné nepravidelnosti, vzniklé nepřesným odečítáním obou hodnot a na získané křivce (typicky ve tvaru písmene S) se určí inflexní bod. Nejčastěji používané způsoby vyhodnocení titračních křivek grafickými metodami jsou znázorněny na obr. 16 a,b,c.

15.5.1. Příprava a standardizace odměrných roztoků

Odměrná analýza předpokládá použití roztoků o známé koncentraci, což umožní vlastní výpočet analýzy. Odměrné roztoky lze připravovat pouze ze základních látek, které by měly vyhovovat následujícím požadavkům: 100%ní obsah účinné složky, odolnost vůči vzdušné vlhkosti, stálost na vzduchu, vysoká molekulová hmotnost, dobrá rozpustnost ve vodě nebo v jiném rozpouštědle, dostupnost dané látky mající charakter chemického individua (např. $K_2Cr_2O_7$, $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, NaCl apod.). Standardní roztoky o známé koncentraci z nich připravíme navážením vypočteného množství pevné látky, rozpuštěním a přesným doplněním na požadovaný objem v odměrné baňce.

Většina odměrných roztoků se však připravuje z chemikálií, které nespĺňují požadavky kladené na základní látky (NaOH, HCl, $KMnO_4$, a mnoho dalších). Nemusí být proto navážovány a odměřovány s absolutní přesností. Jejich správná koncentrace se určuje standardizací pomocí vhodných základních látek. Ke standardizaci lze použít také roztoky známé koncentrace již standardizované (např. HCl ke standardizaci NaOH).



Obr. 15.II. Nalezení inflexního bodu (E) pomocí pŕímky, vedené mezi dvĕma rovnobĕžkami – tečnami k ohybŕm titrační křivky (a), Tubbsova metoda koncentrických kružnic (b), metoda Kohnova a Zítkova (c).

15.6. Úkoly

15.6.1. Příprava a standardizace 0,5l 0,1M odměrného roztoku NaOH

(provádí dvŕjice studentŕ daného pracovního stolu společně)

Do 400 - 800 ml kádinky se na pŕedvážkách naváží o 10 hm. % více než je potřebné množství pevného NaOH (přítomnost Na_2CO_3), opatrnĕ se opláchne destilovanou vodou a poté v dest. vodĕ rozpustí. Po ochlazení se roztok pŕeveďe do zásobní lahve a doplní na požadovaný objem. (Výše uvedený zpŕsob pŕípravy je vhodný pouze pro orientační analýzy).

Do 50 ml kádinky se pipetou odměří 5 ml standardního roztoku 0,1M kyseliny šťavelové a zředí potřebným množstvím dest. vody tak, aby skleněná elektroda byla ponořena. Poté se přidají 2 ml přibližně 20% roztoku CaCl_2 ($\text{CaCl}_2 + (\text{COOH})_2 = (\text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{HCl} \Rightarrow$ titrujeme uvolněnou HCl) a zaznamenává se závislost pH na objemu titračního činidla, které se přidává po 0,5 ml. V okolí bodu ekvivalence se titruje po 0,1 ml. Pokus končí dosáhne-li se po třech následujících dávkách téměř konstantní hodnoty pH v alkalické oblasti. Titrace se provádí za neustálého míchání titrovaného roztoku kyseliny elektromagnetickou míchačkou. Z odečtených dat se sestrojí titrační křivka a ze spotřeby NaOH v bodě ekvivalence se vypočte přesná koncentrace NaOH, která se použije při všech dalších výpočtech.

Pozn.: Pokud není elektroda používána, musí být ponořena do dest. vody. Při případném poškození elektrody neopatrnou manipulací uhradí dvojice studentů společně pořizovací náklady.

Před prvním spuštěním aparaturu schválně vyzkoušejte!!

15.6.2. Sledování pH roztoku při neutralizaci kyseliny louhem

Zásobní roztoky:

A) HCl

B) CH_3COOH

C) H_3PO_4

15.6.2.1. Vizuální indikace konce titrace

(provádí každý student samostatně)

15.6.2.1.1. Stanovení koncentrace kyseliny chlorovodíkové v neznámém vzorku

Pracovní postup:

Do čisté Erlenmeyerovy baňky se napipetuje přesně 10 ml roztoku A (HCl), zředí se přiměřeným množstvím destilované vody (cca 10-15 ml) a přidají se tři kapky roztoku indikátoru methyloranž a za neustálého míchání (ručně, kruhivým pohybem baňky) se titruje připraveným standardizovaným roztokem 0,1M NaOH. V okolí bodu ekvivalence se přidáním jedné kapky NaOH změní červená barva roztoku na barvu oranžovou. Z odečtené spotřeby NaOH a stechiometrie reakce vypočteme látkovou koncentraci HCl. Stanovení se zopakuje s použitím fenolftaleinu (funkční oblast a barevný přechod viz. tabulka kap. 15.5.). Ze získaných výsledků se vypočte průměrná hodnota.

15.6.2.1.2. Stanovení koncentrace kyseliny octové v neznámém vzorku

Pracovní postup:

(Viz. kap. 15.6.2.1.1., zásobní roztok B, titrujeme pouze s použitím fenolftaleinu – 2x.)

15.6.2.1.3. Stanovení koncentrace kyseliny trihydrogenfosforečné v neznámém vzorku

H_3PO_4 lze vzhledem k nízké hodnotě K_{aIII} ve vodném prostředí titrovat pouze do dvou stupňů. Pro indikaci dosažení bodu ekvivalence do prvního stupně použijeme methyloranž, pro stupeň druhý fenolftalein. Látková koncentrace kyseliny se vypočte zvlášť z výsledků pro titraci do prvního a druhého stupně a výsledky se porovnají.

Pracovní postup:

(Viz. kap. 15.6.2.1.1., zásobní roztok C titrujeme s použitím methyloranže do prvního stupně – 2x a fenolftaleinu do druhého stupně – 2x.)

15.6.2.2. Instrumentální indikace konce titrace

(provádí dvojice studentů daného pracovního stolu společně)

V této části laboratorní práce bude stejně jako v případě standardizace NaOH využita potenciometrická indikace konce titrace s použitím skleněné elektrody. Titrují se roztoky stejných kyselin jako v předchozí části (zásobní roztoky A, B, C) s využitím postupu při standardizaci NaOH. Při pečlivém provedení a s využitím výsledků z kap. 15.6.2.1. se titrace provede 1x (pokud vyučující nenařídí jinak). Z odečtených výsledků se sestrojí titrační křivka a ze spotřeb odměřeného roztoku NaOH v bodě ekvivalence (vyhodnocení viz. obr. 1) se vypočtou látkové koncentrace příslušných kyselin. Výsledky získané v kap. 15.6.2.1. a 15.6.2.2. se porovnají a diskutují.

Pracovní postup:

(Viz. kap. 15.6.1. – standardizace odm. roztoku NaOH, titrujeme vždy 10 ml odpipetovaných ze zásobních roztoků A, B, C.)

15.6.3. Sledování pH roztoku při srážení hydroxidu zinečnatého

Zásobní roztok: D) roztok $ZnCl_2$

15.6.3.1. Vizuální indikace konce titrace

(provádí každý student samostatně)

Pracovní postup:

(Viz. kap. 15.6.2.1.1., zásobní roztok D, titrujeme s použitím fenolftaleinu – 2x.)

Pozn.:

Při neutralizaci se vylučuje bílý gelovitý $Zn(OH)_2$ což ztěžuje určení zbarvení indikátoru.

Po skončení práce se veškeré použité nádoby vypláchnou vodou. Byreta zůstane upevněna na stojanu (studenti poslední studijní skupiny, která práci provádí, byretu odevzdají laborantce). pH – metry zůstanou po kontrole od laborantky uprostřed na pracovním stole s elektrodami ponořenými do uchovávacího roztoku! Diafragma do uchovávacího roztoku ponořena není (na rozdíl od analýzy)!

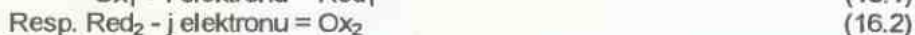
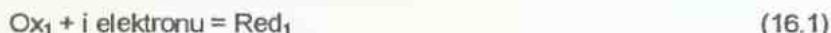
15.7. Kontrolní otázky

1. Jak spolu souvisí chemický ekvivalent a stechiometrie reakce?
2. Jaká je hodnota iontového součinu vody a na čem závisí?
3. Vysvětlíte pojem pH roztoku. Jakým způsobem lze pH roztoku stanovit?
4. Vysvětlíte princip měření pH skleněnou elektrodou.
5. Co je funkční oblast acidobazického indikátoru a na čem závisí?
6. Změní se pH kyseliny nebo zásady po jejich zředění vodou? Odpověď zdůvodněte.
7. Platí vztah $pH = -\log[H_3O^+]$ i pro výpočet pH slabé kyseliny? Odpověď zdůvodněte.
8. Vysvětlíte pojmy titrační křivka a bod ekvivalence acidobazických reakcí. Jak souvisí bod ekvivalence se stechiometrickou reakcí a s pH roztoku?
9. Jakým způsobem lze nalézt inflexní bod (bod ekvivalence) na titrační křivce?
10. Vysvětlíte pojem tlumivý roztok (pufr)? Je směs 3 dílů NaH_2PO_4 a 2 dílů Na_2HPO_4 tlumivým roztokem? Odpověď zdůvodněte.
11. Vysvětlíte pojem odměrná analýza.
12. Jak spolu souvisí rychlost chemické reakce a přesnost odměrného stanovení?
13. Jak souvisí přesnost odměrného stanovení s typem a množstvím acidobazického indikátoru?
14. Proč je nutné odměrné roztoky NaOH, $KMnO_4$ a HCl standardizovat?

16. Stechiometrie redox reakcí

16.1. Oxidace a redukce

V předchozí kapitole jsme se seznámili se stochiometrií acidobazických reakcí, ve kterých se proton vyměňoval mezi kyselinou a konjugovanou zásadou a při stochiometrických výpočtech jsme vycházeli ze znalosti látkové koncentrace ekvivalentu, tj. počtu molu látky připadající na přenos jednoho protonu. Stechiometrie redox reakcí je obdobou stochiometrie acidobazických reakcí. Rozdíl je pouze v tom, že u redox reakcí jde o výměnu valenčních elektronů mezi oxidovadlem a redukovadlem



místo výměny protonu mezi konjugovanou kyselinou a zásadou. Oxidačně-redukční (redoxní) pár látek označených ve schemech (16.1) a (16.2) Ox_1 a Red_1 se od sebe liší jen počtem valenčních elektronů a připomínají spřažený pár kyseliny a zásady podle Brønstedova pojetí acidobazických reakcí. Důležité je si uvědomit, že žádná takováto tzv. dílčí reakce nemůže probíhat sama o sobě za běžných podmínek v roztocích, neboť elektrony nejsou za těchto podmínek schopné samostatně existovat. Látka může být tedy redukčním činidlem (tj. odštěpovat elektrony) jedině v přítomnosti jiné látky, oxidovadla, schopné tyto odštěpené elektrony ihned vázat. Oxidace jedné látky je tedy vždy spojena s redukcí jiné látky, oba pochody musí probíhat současně. To lze naznačit spojením dílčích reakcí (1) a (2) do obecné rovnice



Musí přitom být splněna podmínka, že počet elektronů uvolněných při oxidaci látky Red_2 na Ox_2 je stejný jako počet elektronů spotřebovaných při redukcí látky Ox_1 na Red_1 ($n \cdot i = m \cdot j$). Skutečnost vzájemné závislosti obou pochodů (dílčích reakcí (16.1) a (16.2)) je vyjádřena již v názvu tohoto typu reakcí redox (resp. oxidačně-redukční) reakce.

Vše, co jsme dosud uvedli, si budeme nyní dokumentovat na jednoduché reakci



V této reakci je redukčním činidlem kationt Sn^{2+} (redukuje Fe^{3+} ion) a oxidačním činidlem kationt Fe^{3+} (oxiduje zároveň Sn^{2+} na Sn^{4+} ion). Celou rovnici lze rozepsat na dvě dílčí reakce, z nichž jedna je oxidací a druhá redukcí. Z těchto rovnic je zřejmé, že při oxidaci 1 iontu Sn^{2+} se uvolňují 2 elektrony a při redukcí Fe^{3+} se naopak 1 elektron spotřebovává:



Vzhledem k tomu, že při redukcí se mohou spotřebovat pouze elektrony uvolněné při souběžně probíhající oxidaci, lze 1 iontem (molem) Sn^{2+} zredukovat 2 ionty (moly) Fe^{3+} , což je vyjádřeno stochiometrickými koeficienty v rovnici (16.4).

Dílčí reakce některých typických oxidovadel a redukovadel jsou uvedeny v Tab. 16.1. Za zmínku stojí, že v této tabulce je H_2O_2 uvedeno jako typické oxidační i redukční činidlo. Nejedná se o omyl, neboť stejná látka může vystupovat v jedné reakci jako oxidovadlo, v jiné jako redukovadlo, v závislosti na chemickém partnerovi, s kterým reaguje. Např. bude-li H_2O_2 reagovat v kyselém prostředí s I^- , vystupuje jako oxidovadlo (sám se redukuje na H_2O) a podle reakce



vzniká I_2 . Naopak bude-li reagovat H_2O_2 s MnO_4^- v kyselém prostředí, je H_2O_2 naopak oxidován na O_2 za současné redukce MnO_4^- na Mn^{2+} podle reakce



K objektivnímu posouzení redukčních nebo oxidačních schopností látek slouží tzv. oxidačně-redukční potenciál příslušné dílčí redox reakce. Z rozdílu hodnot potenciálu dvou dílčích reakcí lze usuzovat, zda daná reakce tvořená těmito dílčími reakcemi může vůbec spontánně probíhat jedním směrem. Těmito otázkami se budeme alespoň rámcově zabývat v následující kapitole.

12.2. Oxidačně redukční potenciál

Rovnováhu každé dílčí redox reakce kvantitativně popisuje oxidačně-redukční potenciál E daný Nemst-Petersovou rovnicí

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (16.9)$$

kde E^0 je standardní oxidačně-redukční potenciál (V), R plynová konstanta ($8,31441 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), F Faradayova konstanta ($9,64846 \cdot 10^3 \text{ JV}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). T termodynamická teplota (K), n počet vyměňovaných elektronů a a_{ox} , resp.

a_{red} jsou aktivity složek daného redoxního páru. Hodnoty standardních oxidačně-redukčních potenciálů jsou tabelovány. Pro některé běžnější dílčí reakce jsou uvedeny v tabulce 16.2.

Tabulka 16.1. Běžná oxidační a redukční činidla

| Látka | Dílčí redox reakce | kys./zás. |
|---|---|-----------|
| <u>Oxidační činidlo</u> | | |
| H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ (aq)+2H ⁺ (aq)+2e ⁻ =2H ₂ O(l) | kys. |
| KMnO ₄ | MnO ₄ ⁻ (aq)+8H ⁺ (aq)+5e ⁻ =Mn ²⁺ (aq)+4H ₂ O | kys. |
| | MnO ₄ ⁻ (aq)+2H ₂ O(l)+3e ⁻ =MnO ₂ (s)+4OH ⁻ (aq) | zás. |
| Cl ₂ | Cl ₂ (aq)+2e ⁻ =2Cl ⁻ (aq) | kys. |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | Cr ₂ O ₇ ⁻ (aq)+14H ⁺ (aq)+6e ⁻ =2Cr ³⁺ (aq)+7H ₂ O(l) | kys. |
| HNO ₃ | NO ₃ ⁻ (aq)+4H ⁺ (aq)+3e ⁻ =NO(g)+2H ₂ O(l) | kys. |
| NaClO | ClO ⁻ (aq)+H ₂ O(aq)+2e ⁻ =Cl ⁻ (aq)+2OH ⁻ (aq) | zás. |
| <u>Redukční činidlo</u> | | |
| H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ (aq) = O ₂ (aq)+2H ⁺ (aq)+2e ⁻ | kys. |
| NaI | 2I ⁻ (aq) = I ₂ (s)+2e ⁻ | kys. |
| SnCl ₂ | Sn ²⁺ (aq) = Sn ⁴⁺ (aq)+2e ⁻ | kys. |
| Zn | Zn(s) = Zn ²⁺ (aq)+2e ⁻ | kys. |
| H ₂ SO ₃ | H ₂ SO ₃ (aq) + H ₂ O(l)=SO ₃ ⁻ (aq)+4H ⁺ (aq)+2e ⁻ | kys. |
| Na ₂ SO ₃ | SO ₃ ⁻ (aq)+2OH ⁻ (aq)=SO ₃ ⁻ (aq)+H ₂ O(l)+2e ⁻ | zás. |

aq = vodný roztok

Tab 16.2. Standardní oxidačně-redukční potenciály vybraných částečných reakcí při 25°C

| Částečná reakce | E°/V |
|---|-------|
| Ag ⁺ + e ⁻ ↔ Ag | +1,98 |
| BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ ↔ Br ⁻ + 3H ₂ O | +1,42 |
| Cr ₂ O ₇ ⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ ↔ 2Cr ³⁺ + 7 H ₂ O | +1,33 |
| Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu | +0,34 |
| Fe ³⁺ + e ⁻ ↔ Fe ²⁺ | +0,77 |
| 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂ | 0 |
| I ₂ + 2e ⁻ ↔ 2I ⁻ | +0,54 |
| IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ ↔ I ⁻ + 6OH ⁻ | +0,26 |
| MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ↔ Mn ²⁺ + 4H ₂ O | +1,23 |
| MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ↔ Mn ²⁺ + 5 H ₂ O | +1,51 |
| MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ ↔ MnO ₂ + 4OH ⁻ | +0,59 |
| H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ 2H ₂ O | +1,77 |
| O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂ O ₂ | +0,68 |
| PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb ²⁺ + 2H ₂ O | +1,46 |
| S ₄ O ₆ ⁻ + 2e ⁻ ↔ 2S ₂ O ₃ ⁻ | +0,09 |
| S ₂ O ₈ ⁻ + 2e ⁻ ↔ 2SO ₄ ⁻ | +2,01 |
| Zn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Zn | -0,76 |

Nernst-Petersova rovnice se pro běžné laboratorní účely pro teplotu 25 °C používá ve tvaru

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]} \quad (16.10)$$

kde číslo 0,059 v sobě zahrnuje konstanty R, F, převod přirozeného logaritmu na dekadický a hodnotu T = 298,15 K, tj. 25 °C. Konstanta E^o v sobě zahrnuje tzv. aktivitní koeficienty reagujících látek, což umožňuje do zlomku za logaritmem dosazovat molární koncentrace A_{ox} a A_{red}. Konstanta E^o se nazývá formální

(podmíněný) oxidačně-redukční potenciál, neboť platí jen pro dané složení roztoku při teplotě 25°C. Při přibližných výpočtech se obvykle dosazuje místo formálního potenciálu potenciál standardní, aniž bychom se dopustili výraznější nepřesnosti. Těmito otázkami se budete podrobněji zabývat v předmětu "Fyzikální chemie". Pro nás je důležité si nyní zapamatovat, že čím větší (tj. kladnější) je hodnota oxidačně-redukčního potenciálu dané dílčí reakce, tím větší je oxidační schopnost příslušného oxidovadla (Ox) a naopak. K tomu, aby výsledná redoxní reakce proběhla zcela (kvantitativně) jedním směrem, je třeba, aby se potenciály obsazených dílčích reakcí od sebe lišily alespoň o 0,2 - 0,4 V (podle počtu vyměňovaných elektronů). Je nutné si uvědomit, že tento rozdíl dává informaci, zda daná reakce může principiálně vůbec proběhnout, nevypovídá ale například vůbec o rychlosti reakce (která může být třeba prakticky nulová, v takovém případě je nutno reakci urychlit použitím vhodného katalyzátoru).

Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím uskutečnitelnost řady redox dějů je hodnota pH. Touto otázkou se budeme alespoň stručně nyní zabývat. U řady dílčích reakcí v tabulce 16.1. vystupují vedle samotného páru oxidovadlo (Ox) a redukce (Red) i další složky (H^+ , H_2O , OH^-). Podle zásad užívaných při odvozování vztahu pro rovnovážnou konstantu, je nutné, pokud v dílčích reakcích tyto složky vystupují, jejich koncentraci zahrnout do výpočtu potenciálu E.

Proto např. pro oxidačně-redukční potenciál dílčí reakce



platí přibližný vztah

$$E = E_{MnO_4^-, Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (16.12)$$

Vzhledem k osmé mocnině u koncentrace H_3O^+ nelze vliv pH prostředí rozhodně zanedbat a je třeba mít na paměti, že redox-schopnosti se s hodnotou pH mění. Proto také hodnoty E_0 jsou tabelovány obvykle pro $a(H_3O^+) = 1$. Ve zlomku za logaritmem vztahu se nevyskytuje koncentrace $[H_2O]^{12}$, neboť vzhledem k tomu, že reakce probíhá ve vodném prostředí se její koncentrace reakcí nemění.

U reakce kyseliny šťavelové s $KMnO_4$ v kyselém prostředí (viz úloha 16.4.2) se prakticky přesvědčíte o existenci autokatalytického jevu, tj. skutečnosti, že vznikající produkt (Mn^{2+} ionty) urychluje reakci výchozích látek (Mn^{2+} ionty se manganistanem snadno oxidují na ionty Mn^{3+} a ty v rychlém reakčním kroku oxidují kyselinu šťavelovou na zplodiny). Tuto reakci, stejně jako řadu dalších, lze rovněž urychlit zvýšením teploty reakční směsi (viz úloha 16.4.2).

Specifickým případem jsou reakce při kterých se ion kovů redukuje až na elementární kov. Výraz (16.10) se ještě dále zjednoduší na tvar

$$E = E_{MnO_4^-, Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \log [Mn^{n+}] \quad (16.13)$$

neboť aktivita, resp. koncentrace čisté tuhé fáze se rovná definitoricky jedné.

16.3. Redoxní ekvivalent

Vzhledem k tomu, že řada oxidačně-redukčních reakcí probíhá kvantitativně a dostatečně rychle, lze jich využít k odměrnému stanovení reakčních složek, pokud máme k dispozici vhodný indikátor bodu ekvivalence. U řady oxidačně-redukčních reakcí dochází v jejich průběhu k výrazným barevným změnám, což celý problém stanovení bodu ekvivalence usnadňuje (např. reakce fialově zbarveného roztoku $KMnO_4$ v kyselém prostředí).

Vlastní výpočty jsou stejně jako u neutralizačních reakcí založeny na použití vyčíslených chemických reakcí, resp. užití tzv. redox ekvivalentů (dále jen ekvivalenty), které lze pro danou látku určit z dílčí reakce. Tento redox ekvivalent obecné látky X (kation, anion, molekula, atom) je definován jako formální zlomek látky X, který při redox reakci přijímá nebo odevzdává 1 elektron. Proto např. redox ekvivalent H_2O_2 při jeho redukcí na H_2O i oxidaci na O_2 je $H_2O_2/2$, pro reakci MnO_4^- v kyselém prostředí je $MnO_4^-/5$, ale pro reakci v alkalickém prostředí jen $MnO_4^-/3$ (viz počty převáděných elektronů u příslušných dílčích reakcí v tabulce 16.1.).

Počet převáděných elektronů v dané reakci udává tedy počet ekvivalentů dané látky X a nazývá se ekvivalentové číslo (1 mol chemických ekvivalentů se dříve označoval jako val). Z dalších termínů, se kterými se můžete setkat při studiu ekvivalence redox reakcí lze ještě uvést molární hmotnost ekvivalentu a látkovou koncentraci ekvivalentu. Molární hmotnost ekvivalentu udává hmotnost 1 molu ekvivalentu látky v $g \cdot mol^{-1}$ (např. $M(KMnO_4/5) = 31,6067 \text{ g} \cdot mol^{-1}$). Látková koncentrace ekvivalentu (dříve v literatuře nazývaná normalita C_N) udává počet molů ekvivalentu v 1 l roztoku. Pokud bychom tedy např. připravili roztok $KMnO_4$ obsahující 31,6067 g v 1 litru, pak látková koncentrace ekvivalentu v roztoku je 1 mol^{-1} (dříve 1 N roztok), ale pouze pro reakce v kyselém prostředí. Pro reakce v alkalickém prostředí by stejný roztok měl látkovou koncentraci ekvivalentu pouze $0,6 \text{ mol}^{-1}$ (nebo-li, roztok by byl jen $C_N = 0,6 \text{ mol}^{-1}$). Tato nejednotnost při vyjadřování koncentrace pomocí normality byla jedním z důvodů, že se od tohoto způsobu vyjadřování koncentrace roztoku

ustoupilo. V novém pojetí vyjadřování koncentrace pomocí látkového množství je připravený roztok KMnO_4 vždy $0,2 \text{ mol l}^{-1}$, bez ohledu na to pro jakou reakci bude použit.

16.4. Úkoly a příklady

Vzhledem k časové nenáročnosti provádějí studenti v rámci jednoho laboratorního cvičení všechny čtyři níže uvedené úlohy. K tomu si nejprve vždy šestice studentů připraví do odměrné nádoby 1 l roztoku KMnO_4 o koncentraci $3,16 \text{ g/l}$ tak, že si co nejpřesněji odměří 100 ml ze zásobního roztoku KMnO_4 o koncentraci $31,6 \text{ g/l}$, kvantitativně je převedou do odměrky 1 l a doplní po značku. Dále si připraví 120 ml zředěné H_2SO_4 (1:1). Vlastní úlohy 16.4.1. až 16.4.4. provádí již každý student individuálně.

16.4.1. Stechiometrie reakce manganistanu se solí železnatou v kyselém prostředí

- 1) Každý student si připraví byretu a naplní ji společně připraveným roztokem manganistanu.
- 2) Do titrační baňky napipetuje 10 ml $0,1 \text{ M}$ roztoku Mohrovy soli, zředí asi 20 ml destilované vody, přidá 2 ml zředěné kyseliny sírové a 5 kapek 85% kyseliny fosforečné (převádí vznikající žluté ionty Fe^{3+} na bezbarvý komplex).
- 3) Do roztoku se po malých dávkách přidává z byrety roztok manganistanu až do prvního stálého růžového zbarvení.
- 4) Ze spotřeby manganistanu se vypočte stechiometrie reakce a redox ekvivalent manganistanu v kyselém prostředí.

16.4.2. Stechiometrie reakce manganistanu s kyselinou šťavelovou, vliv teploty a autokatalýzy na rychlost reakce

- 1) Do titrační baňky se napipetuje 10 ml $0,1 \text{ M}$ roztoku kyseliny šťavelové a přidají se 2 ml zředěné H_2SO_4 (1:1).
- 2) Z byrety se za míchání připustí 5 ml roztoku manganistanu a zaznamená se barevná změna.
- 3) Roztok se zahřeje na cca 80°C , zaznamená se změna zbarvení.
- 4) Do horkého roztoku se přidávají za míchání další podíly manganistanu až do trvalého růžového zbarvení roztoku, zaznamená se celková spotřeba roztoku manganistanu.
- 5) Roztok se ochladí na laboratorní teplotu, přidá se opět přesně 10 ml $0,1 \text{ M}$ roztoku kyseliny šťavelové a 2 ml zředěné kyseliny sírové.
- 6) Z byrety se přidá 5 ml roztoku manganistanu a porovná se chování roztoku se situací ad 2).
- 7) Pokračuje se v přidávání roztoku manganistanu až do prvního trvalého růžového zbarvení.
- 8) Ze spotřeby manganistanu v bodě 4), resp. 8) se vypočte stechiometrie reakce manganistanu s kyselinou šťavelovou v kyselém prostředí a určí se ekvivalent kyseliny šťavelové.
- 9) V protokolu se dále provede diskuse barevných změn a jejich rychlostí v bodech 3) až 7).

16.4.3. Stechiometrie reakce manganistanu v neutrálním prostředí

- 1) Do titrační baňky se napipetuje 10 ml $0,03 \text{ M}$ roztoku manganaté soli, přidá se cca 0,1 g ZnO a 1 ml $0,5 \text{ M}$ roztoku zinečnaté soli (ZnO na sebe váže vznikající H_3O^+ ionty a zaručuje neutrální reakci roztoku, Zn^{2+} ionty příznivě působí na koagulaci a zlepšuje se tak možnost posouzení barvy roztoku) a zředí se 30 ml destilované vody.
- 2) Po malých dávkách se přidává manganistan a vždy po cca 20 sec se sleduje zbarvení roztoku (nutno sledovat v tenké vrstvě, vznikající sraženina MnO_2 sledování ztěžuje).
- 3) Odečte se spotřeba při vzniku trvalého růžového zbarvení roztoku. Navrhne se stechiometrie reakce manganistanu se solí manganatou a určí se jeho redox ekvivalent.

16.4.4. Stanovení obsahu Fe v neznámém vzorku

- 1) Každý student obdrží 50 ml odměrku s roztokem železnaté soli, kterou doplní destilovanou vodou po značku a obsah řádně promíchá.
- 2) Z baňky odpipetuje 10 ml roztoku do titrační baňky, přidá 2 ml zředěné kyseliny sírové a 5 kapek 85% kyseliny fosforečné.
- 3) Z byrety zvolna přidává roztok manganistanu až do prvního trvalého růžového zbarvení roztoku.
- 4) Celé stanovení (body 2 a 3) se zopakuje s dalším podílem vzorku a určí se průměrná spotřeba manganistanu.
- 5) Vypočte se obsah železa ve vzorku v % za předpokladu, že navážka vzorku byla 0,4 g (tj. množství vzorku v odměrce). Při výpočtu se bere v úvahu průměrná spotřeba manganistanu, zředovací faktor (zde 50/10), navážka vzorku a samozřejmě stechiometrie reakce.

16.5. Kontrolní otázky

1. Definujte, co je to oxidace a co redukce.
2. Může být stejná částice (ion, atom, molekula) i oxidovadlem i redukovadlem? Pokud ano, v kolika oxidačních stavech minimálně musí být částice schopná existence? Doložte na příkladě.
3. Jaká je souvislost mezi hodnotou oxidačně-redukčního potenciálu dílčí reakce a redukčními vlastnostmi příslušného redukovadla?
4. Jaký musí být rozdíl v potenciálech dílčích reakcí, aby reakce proběhla kvantitativně?
5. Rozdíl potenciálu dvou dílčích reakcí je 0.5 V. Lze na základě jen tohoto údaje říci, že reakce spontánně proběhne?
6. Vysvětlete, proč průběh řady redox reakcí značně závisí na pH?
7. Napište obecný tvar Nemst-Petersovy rovnice a vysvětlete význam jednotlivých symbolů.
8. Co je to formální (podmíněný) oxidačně-redukční potenciál? Lze ho ve vztahu pro výpočet potenciálu E dané dílčí reakce nahradit tabelovanou hodnotou standardního potenciálu?
9. Co je to redox ekvivalent, ekvivalentové číslo, molární hmotnost ekvivalentu, látková koncentrace ekvivalentu?
10. Všechny níže uvedené částice mohou působit jako oxidovadla i jako redukovadla s výjimkou jediné. Která to je?
a) Cl_2 , b) ClO^- , c) NO_2 , d) N^{3-}
11. V rovnici $3 \text{I}_2 + 6 \text{OH}^- = \text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ nalezněte, co je oxidovadlo a co redukovadlo (v tomto pořadí jsou uvedeny v nabízených odpovědích): a) OH^- a I_2 , b) I_2 a OH^- , c) I_2 a IO_3^- , d) I_2 a I^- , e) I_2 a I_2
12. Vypočítejte molární hmotnost ekvivalentu KMnO_4 pro reakci v neutrálním, resp. alkalickém prostředí (redukuje se na MnO_2).
13. Jaká je látková koncentrace ekvivalentu (dříve normalita) 0.3 M roztoku $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, jestliže je redukován na Cr^{3+} ion?

17. Tabulky

TABULKA 1.

Molární hmotnosti prvků, sloučenin a vybraných skupin

| | | | |
|---|--------|--|--------|
| Ag | 107,87 | BiOCl | 260,43 |
| AgBr | 187,77 | BiOI | 351,88 |
| AgCl | 143,32 | Bi₂O₃ | 465,96 |
| AgI | 234,77 | | |
| AgNO ₃ | 169,87 | Br | 79,90 |
| Ag ₂ O | 231,74 | | |
| Ag ₂ CrO ₄ | 331,73 | C | 12,01 |
| | | CO | 28,01 |
| Al | 26,98 | CO(NH ₂) ₂ | 60,06 |
| AlCl ₃ | 133,34 | CO ₂ | 44,01 |
| AlCl ₃ ·6H ₂ O | 241,43 | COOH | 45,02 |
| Al(OH) ₃ | 78,00 | CH ₃ COO ⁻ | 59,05 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ | 342,15 | C ₂ H ₈ N ₂ | 60,10 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O | 666,42 | (ethylendiamin) | |
| | | C ₂ O ⁻ | 88,02 |
| As | 74,92 | | |
| As ₂ O ₃ | 197,84 | Ca | 40,08 |
| | | CaCN ₂ | 80,10 |
| B | 10,81 | CaCO ₃ | 100,09 |
| B ₂ O ₃ | 69,62 | CaC ₂ | 64,10 |
| | | CaCl ₂ | 110,99 |
| Ba | 137,34 | CaCl ₂ ·6H ₂ O | 219,08 |
| BaCO ₃ | 197,35 | CaCl(ClO) | 126,99 |
| BaCl ₂ | 208,25 | CaF ₂ | 78,08 |
| BaCl ₂ ·2H ₂ O | 244,28 | CaHPO ₄ ·2H ₂ O | 234,05 |
| BaCrO ₄ | 253,33 | Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O | 252,07 |
| Ba(NO ₃) ₂ | 261,35 | Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 236,15 |
| BaO | 153,34 | CaO | 56,08 |
| Ba(OH) ₂ | 171,35 | Ca(OH) ₂ | 74,09 |
| Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O | 315,48 | CaSO ₄ ·2H ₂ O | 172,17 |
| BaSO ₄ | 233,40 | | |
| | | Cd | 112,40 |
| Bi | 208,98 | CdCO ₃ | 172,41 |
| BiCl ₃ | 315,34 | CdCl ₂ ·2H ₂ O | 219,34 |
| BiI ₃ | 589,97 | Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 308,47 |
| Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O | 485,07 | | |

| | | | |
|--|--------|--|--------|
| Cl | 35,45 | Fe ₂ O ₄ | 231,54 |
| Co | 58,93 | H | 1,008 |
| CoCl ₂ ·6H ₂ O | 237,93 | HBr | 80,91 |
| Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 291,04 | HCN | 27,03 |
| CoO | 74,93 | HCl | 36,46 |
| CoSO ₄ ·7H ₂ O | 281,10 | HClO ₄ | 100,46 |
| Co ₃ O ₄ | 240,80 | HF | 20,01 |
| Cr | 51,996 | HI | 127,91 |
| CrCl ₃ ·6H ₂ O | 266,45 | HNO ₃ | 63,01 |
| Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 400,15 | H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O | 126,07 |
| Cr ₂ O ₃ | 151,99 | H ₂ O ₂ | 34,01 |
| CrO ₃ | 99,99 | H ₂ SO ₄ | 98,08 |
| Cu | 63,546 | H ₃ PO ₄ | 98,00 |
| CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ | 221,12 | Hg | 200,59 |
| CuCl | 99,0 | HgCl ₂ | 271,50 |
| CuCl ₂ | 134,45 | Hgl ₂ | 454,40 |
| CuCl ₂ ·2H ₂ O | 170,48 | Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O | 342,62 |
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 241,60 | HgO | 216,59 |
| CuO | 79,55 | HgS | 234,65 |
| CuS | 95,61 | Hg ₂ Cl ₂ | 472,09 |
| CuSO ₄ | 159,61 | Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O | 561,23 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | 249,68 | I | 126,90 |
| Cu ₂ O | 143,09 | K | 39,10 |
| F | 19,0 | KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 474,39 |
| Fe | 55,847 | KBr | 119,01 |
| FeCl ₂ ·4H ₂ O | 198,81 | KBrO ₃ | 167,00 |
| FeCl ₃ | 162,21 | KCN | 65,12 |
| Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 404,00 | KCl | 74,56 |
| Fe(OH) ₃ | 106,87 | KClO ₃ | 122,55 |
| FeS | 87,91 | KClO ₄ | 138,55 |
| FeSO ₄ | 151,91 | KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 499,41 |
| FeSO ₄ ·7H ₂ O | 278,02 | KFe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 503,26 |
| Fe ₂ O ₃ | 159,69 | KHCO ₃ | 100,12 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 562,02 | KH ₂ PO ₄ | 136,09 |
| | | KI | 166,01 |

| | | | | | |
|----|---|--------|----|--|---------|
| | KIO ₃ | 214,01 | Mo | | 95,94 |
| | KMnO ₄ | 153,04 | | MoO ₃ | 143,94 |
| | KNO ₂ | 85,11 | | MoS ₂ | 160,07 |
| | KNO ₃ | 101,11 | | | |
| | KOH | 56,11 | N | | 14,007 |
| | KSCN | 97,18 | | NH ₃ | 17,03 |
| | K ₂ CO ₃ | 138,21 | | NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 453,33 |
| | K ₂ CrO ₄ | 194,20 | | NH ₄ Br | 97,94 |
| | K ₂ Cr ₂ O ₄ | 294,19 | | NH ₄ Cl | 53,49 |
| | K ₂ SO ₄ | 174,27 | | NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 478,34 |
| | K ₂ S ₂ O ₅ | 222,33 | | NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 482,19 |
| | K ₃ [Fe(CN) ₆] | 329,26 | | NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O | 245,41 |
| | K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O | 422,41 | | NH ₄ MnPO ₄ ·H ₂ O | 185,96 |
| | | | | NH ₄ NO ₃ | 80,04 |
| Li | | 6,739 | | NH ₄ SCN | 76,12 |
| | LiCl | 92,39 | | (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ | 252,07 |
| | LiNO ₃ | 68,94 | | (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O | 392,14 |
| | LiOH | 23,95 | | (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 132,06 |
| | Li ₂ CO ₃ | 73,89 | | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 132,14 |
| | Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O | 127,96 | | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O | 1235,86 |
| | | | | NO | 30,01 |
| Mg | | 24,305 | | NO ₂ | 46,01 |
| | MgCO ₃ | 84,31 | | | |
| | MgCl ₂ | 95,21 | Na | | 22,99 |
| | MgCl ₂ ·6H ₂ O | 203,30 | | NaBr | 102,89 |
| | MgO | 40,30 | | NaCl | 58,44 |
| | Mg(OH) ₂ | 58,32 | | NaClO | 74,44 |
| | MgSO ₄ ·7H ₂ O | 246,47 | | NaClO ₃ | 106,44 |
| | Mg ₃ N ₂ | 100,93 | | NaClO ₄ ·H ₂ O | 140,46 |
| | | | | NaHCO ₃ | 84,01 |
| Mn | | 54,94 | | NaI | 149,89 |
| | MnCO ₃ | 114,95 | | NaNH ₄ HPO ₄ ·4H ₂ O | 209,07 |
| | MnCl ₂ ·4H ₂ O | 197,91 | | NaNO ₂ | 69,00 |
| | Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 287,04 | | NaNO ₃ | 85,00 |
| | MnO ₂ | 86,94 | | NaOH | 40,00 |
| | MnS | 87,00 | | Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O | 381,37 |
| | MnSO ₄ ·4H ₂ O | 223,06 | | Na ₂ CO ₃ | 105,99 |
| | Mn ₃ O ₄ | 228,81 | | Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | 286,14 |
| | | | | Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O | 358,14 |

| | | | | | |
|-----------|---|---------|-----------|--|--------|
| | $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 241,95 | | Sb_2S_3 | 339,69 |
| | Na_2O_2 | 77,98 | | | |
| | $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 240,18 | Si | | 28,086 |
| | $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 252,15 | | SiCl_4 | 169,90 |
| | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 322,20 | | SiO_2 | 60,09 |
| | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 248,18 | | | |
| | $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 481,11 | Sn | | 118,69 |
| Ni | | 58,71 | | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 225,63 |
| | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 237,71 | | SnCl_4 | 260,50 |
| | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 290,81 | | SnO | 134,69 |
| | NiO | 74,71 | | SnO_2 | 150,69 |
| | $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 280,88 | Sr | | 87,62 |
| O | | 15,9994 | | CrSO_3 | 147,63 |
| | OH^- | 17,0074 | | $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 266,62 |
| P | | 30,97 | | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 283,69 |
| | PCl_3 | 137,33 | | $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 265,76 |
| | P_2O_5 | 141,94 | | SrSO_4 | 183,63 |
| Pb | | 207,19 | Ti | | 47,90 |
| | PbCO_3 | 267,20 | | TiCl_4 | 189,71 |
| | PbCl_2 | 278,1 | | TiO_2 | 79,90 |
| | PbCrO_4 | 323,18 | Tl | | 204,37 |
| | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 331,20 | | | |
| | PbO | 223,19 | V | | 50,94 |
| | PbO_2 | 239,19 | | | |
| | PbS | 239,25 | W | | 183,85 |
| | PbSO_4 | 303,25 | | | |
| S | | 32,06 | Zn | | 65,37 |
| | SCN^- | 58,08 | | ZnCO_3 | 125,38 |
| | SO_2 | 64,06 | | ZnCl_2 | 136,28 |
| | SO_3 | 80,06 | | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 297,47 |
| Sb | | 121,75 | | ZnO | 81,37 |
| | SbCl_2 | 223,11 | | ZnS | 97,43 |
| | Sb_2O_3 | 291,50 | | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 287,54 |
| | $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 322,25 | Zr | | 91,22 |
| | | | | ZrCl_4 | 233,03 |
| | | | | ZrO_2 | 123,22 |

TABULKA 2

Hustoty roztoků některých kyselin a zásad /20°C/ (g/cm³)

| Koncentrace hm. % | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | HCl | KOH | NaOH | NH ₃ |
|----------------------|--------------------------------|------------------|--------|--------|--------|-----------------|
| 2 | 1,0188 | 1,0091 | 1,0082 | 1,0165 | 1,0207 | 0,9895 |
| 4 | 1,0250 | 1,0201 | 1,0181 | 1,0348 | 1,0428 | 0,9811 |
| 6 | 1,0385 | 1,0312 | 1,0279 | 1,0531 | 1,0648 | 0,9730 |
| 8 | 1,0522 | 1,0437 | 1,0376 | 1,0717 | 1,0869 | 0,9651 |
| 10 | 1,0661 | 1,0543 | 1,0474 | 1,0904 | 1,1089 | 0,9575 |
| 12 | 1,0802 | 1,0661 | 1,0574 | 1,1092 | 1,1309 | 0,9501 |
| 14 | 1,0947 | 1,0781 | 1,0675 | 1,1283 | 1,1530 | 0,9430 |
| 16 | 1,1094 | 1,0903 | 1,0776 | 1,1475 | 1,1751 | 0,9362 |
| 18 | 1,1243 | 1,1026 | 1,0878 | 1,1669 | 1,1972 | 0,9295 |
| 20 | 1,1394 | 1,1150 | 1,0980 | 1,1864 | 1,2191 | 0,9229 |
| 22 | 1,1548 | 1,1276 | 1,1083 | 1,2062 | 1,2411 | 0,9164 |
| 24 | 1,1704 | 1,1404 | 1,1187 | 1,2263 | 1,2629 | 0,9101 |
| 26 | 1,1862 | 1,1534 | 1,1290 | 1,246 | 1,2848 | 0,9040 |
| 28 | 1,2023 | 1,1666 | 1,1392 | 1,2669 | 1,3064 | 0,8980 |
| 30 | 1,2185 | 1,1800 | 1,1493 | 1,2879 | 1,3279 | 0,8920 |
| 32 | 1,2349 | 1,1934 | 1,1593 | 1,3091 | 1,3480 | |
| 34 | 1,2515 | 1,2071 | 1,1691 | 1,3304 | 1,3696 | |
| 36 | 1,2684 | 1,2205 | 1,1789 | 1,3520 | 1,3900 | |
| 38 | 1,2855 | 1,2336 | 1,1885 | 1,3738 | 1,4101 | |
| 40 | 1,3028 | 1,2463 | 1,1980 | 1,3959 | 1,4300 | |
| 42 | 1,3205 | 1,2591 | | 1,4183 | 1,4494 | |
| 44 | 1,3384 | 1,2719 | | 1,4409 | 1,4685 | |
| 46 | 1,3569 | 1,2847 | | 1,4639 | 1,4873 | |
| 48 | 1,3758 | 1,2975 | | 1,4871 | 1,5065 | |
| 50 | 1,3951 | 1,3100 | | 1,5106 | 1,5253 | |
| 52 | 1,4148 | 1,3219 | | | | |
| 54 | 1,4350 | 1,3336 | | | | |
| 56 | 1,4557 | 1,3449 | | | | |
| 58 | 16,4768 | 1,3560 | | | | |
| 60 | 1,4983 | 1,3667 | | | | |
| 62 | 1,5200 | 1,3769 | | | | |
| 64 | 1,5421 | 1,3866 | | | | |
| 66 | 1,5646 | 1,3959 | | | | |
| 68 | 1,5874 | 1,4048 | | | | |
| 70 | 1,6105 | 1,4134 | | | | |
| 72 | 1,6338 | 1,4218 | | | | |
| 74 | 1,6574 | 1,4298 | | | | |

| Koncentrace hm. % | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ |
|----------------------|--------------------------------|------------------|
| 76 | 1,6810 | 1,4375 |
| 78 | 1,7043 | 1,4450 |
| 80 | 1,7272 | 1,4521 |
| 82 | 1,7491 | 1,4589 |
| 84 | 1,7693 | 1,4655 |
| 86 | 1,7872 | 1,4716 |
| 88 | 1,8022 | 1,4773 |
| 90 | 1,8144 | 1,4826 |
| 92 | 1,8240 | 1,4873 |
| 94 | 1,8312 | 1,4912 |
| 96 | 1,8355 | 1,4952 |
| 98 | 1,8361 | 1,5008 |
| 100 | 1,8305 | 1,5129 |

TABULKA 3.

Rozpuštnost některých anorganických látek ve vodě

Rozpuštnost při dané teplotě je dána počtem gramů látky uvedeného složení, které se rozpustí ve 100 g vody.

| Sloučenina | 0° | 20° | 60° | 80° | 100° |
|--|--------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Ba(NO ₃) ₂ | 4,92 | 8,88 | 20,48 | 27,32 | 34,13 |
| Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O | 3,20 | 6,87 | 61,23 | 239,8 (75°) | |
| CuCl ₂ ·2H ₂ O | 107,27 | 117,58 | 149,35 | 172,28 | 201,67 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | 23,96 | 36,60 | 80,80 | 120,20 | 196,54 (95°) |
| FeSO ₄ ·7H ₂ O | 32,96 | 61,48 | 180,59 (56°) | | |
| H ₃ BO ₃ | 2,69 | 5,02 | 14,79 | 23,91 | 37,61 |
| KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 5,92 | 11,27 | 55,85 | 173,18 | |
| K ₂ CrO ₄ | 59,03 | 63,76 | 72,26 | 76,07 | 79,62 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | 4,50 | 12,00 | 43,00 | 73,00 | 95,59 |
| K ₃ [Fe(CN) ₆] | 31,44 | 45,21 | 71,67 | 81,75 | 88,72 |
| KH ₂ PO ₄ | 14,15 | 22,31 | 49,35 | 70,36 | 83,36 (90°) |
| KNO ₃ | 13,63 | 31,87 | 108,98 | 170,05 | 242,39 |
| K ₂ SO ₄ | | 11,05 | 18,36 | 21,49 | 23,97 |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 59,42 | 105,53 | 205,49 (48°) | | |
| NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 5,77 | 11,10 | 52,20 | 148,48 | |
| (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O | 29,74 | 37,98 | 74,58 | 91,65 (70°) | |
| NH ₄ H ₂ PO ₄ | 22,81 | 36,32 | 82,76 | 120,68 | 173,98 |
| (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 42,86 | 68,92 | 97,23 | 105,80 (70°) | |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 70,21 | 75,16 | 87,21 | 94,30 | 102,13 |
| NaCl | 35,63 | 35,86 | 37,08 | 37,97 | 39,02 |
| Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O | 4,24 | 22,36 | 39,79 (26°) | | |
| Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | 10,78 | 57,14 | 278,44 (32°) | | |
| Na ₂ SO ₄ | | 49,56 (33°) | 45,20 | 43,31 | 42,21 |
| Pb(NO ₃) ₂ | 39,84 | 55,73 | 91,42 | 109,57 | 126,94 |
| Yb ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O | 60,72 | 34,67 | 13,27 | 8,67 | 5,83 |

18. Použitá a doporučená literatura

1. Handlíř K., Kalousová J., Koudelka L., Kozáková M., Nádvorník M., Tichá H., Viček M.: Výpočty a cvičení z obecné a anorganické chemie. Skriptum VŠCHT Pardubice, 1993.
2. Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha 1985.
3. Hájek B., Dušek B., Kůtek F., Kohout V.: Příručka pro laboratoře z obecné a anorganické chemie. Skriptum VŠCHT Praha, 1988.
4. Gažo a kol.: Anorganická chémie. Laboratorní cvičenia a výpočty. Alfa, Bratislava 1977.
5. Klikorka J., Klazar J., Votinský J., Horák J.: Úvod do preparativní anorganické chemie. 4.vydání. SNTL, Praha 1982.
6. Keil B. a kol.: Laboratorní technika organické chemie. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.
7. Sýkora V., Zátka V.: Příruční tabulky pro chemika. SNTL, Praha 1967.
8. Broul M., Nývlt J., Söhnel O.: Tabulky rozpustnosti anorganických látek ve vodě. Academia, Praha 1979.
9. Brauer G.: Handbuch der preparativen Anorganischen Chemie. F.Enke Verlag, Stuttgart. I.díl 1960, II.díl 1962.
10. Fluck E., Mahr C.: Anorganisches Grundpraktikum. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1985.
11. Rendle P., Vokis M., Davis P.: Experimental Chemistry. Edward Arnold (Publ.) Ltd., London 1972.
12. Němkova O.G. a kol.: Praktikum po neorganické chemii. Izd. mosk. universitěta, Moskva 1965.
13. Tomíček O.: Chemické indikátory. JČMF, Praha 1946.
14. Bányaiová E.: Chemické indikátory. SVTL, Bratislava 1967.
15. Ebbing D.D., Wrighton M.S.: General Chemistry. Fourth Edition Houghton Mifflin Comp. Boston, London 1993.
16. Brady J.E., Holum J.R.: Chemistry. The Study of Matter and its Changes. John Wiley & Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1993.

Obsah

| | str. |
|---|------|
| 1. Úvod | 3 |
| 2. Zahřívání | 14 |
| 3. Práce se sklem | 17 |
| 4. Vážení a měření objemu, příprava roztoků | 20 |
| 5. Filtrace | 27 |
| 6. Sušení tuhých látek | 33 |
| 7. Krystalizace, chlazení | 36 |
| 8. Sublimace | 43 |
| 9. Destilace | 47 |
| 10. Práce s plyny | 54 |
| 11. Reakce při vyšších teplotách | 63 |
| 12. Příprava solí | 68 |
| 13. Termochemie | 79 |
| 14. Rychlost chemické reakce | 82 |
| 15. Stechiometrie acidobazických reakcí | 86 |
| 16. Stechiometrie redox reakcí | 93 |
| 17. Tabulky | 98 |
| 18. Použitá a doporučená literatura | 105 |
| 19. Obsah | 106 |