

Ústav chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity

Návody ke cvičení C2200 Chemická syntéza

Kolektiv autorů



Brno

20. dubna 2011

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Tento text vznikl v rámci realizace projektu OP VK CZ.1.07/2.2.00/07.0436 „[Inovace vzdělávání v chemii na PřF MU](#)“, který je spolufinancován z [Evropského sociálního fondu](#) a [státního rozpočtu České republiky](#).

Obsah

Obsah	3
Laboratorní řád	5
Pokyny pro vedení laboratorního deníku	6
Pokyny pro vypracování protokolu a jeho obsah	8
Podmínky pro úspěšné absolvování laboratorního cvičení.	8
Vzorová ukázka zpracování laboratorního deníku a protokolu	10
Návody k úlohám	16
Vlastnosti rozpouštědel	17
Hustoty vodných roztoků kyselin	17
1. Příprava 3-nitroacetofenonu	18
2a. Příprava 1-(3-nitrofenyl)ethanolu	19
2b. Příprava 3-aminoacetofenonu	20
3a. Příprava bromethanu	21
3b. Příprava benzofenon-oximu	22
4. Diastereoselektivní příprava 1,2-difenylbutan-1,2-diolu	23
5. Příprava ethylenacetalu ethyl-3-oxobutanoátu	27
6. Příprava azobarviva	28
4-Methyl-2-(2-nitrofenylazo)fenol	28
4-Fenylazo-1-naftol	29
7. Příprava koordinačních sloučenin trojmocného kobaltu	32
8. Příprava acetylacetonátových komplexů kovů	38
9. Příprava hexahydrátu chloridu kobaltnatého	45
10. Příprava chlorečnanu draselného	48
11a. Příprava oxidu boritého	52
11b. Příprava trimethyl-boritanu	57
12. Příprava ferrocenu	61
13a. Příprava oxidu bismutitého	64
13b. Příprava kovového bismutu	65

14a. Příprava oxidu chromitého	68
14b. Příprava chromanu draselného	70
15. Příprava hydrogensíranu draselného	72
16. Příprava kyseliny borité	76
Aparatury	78
Aparatura pro přípravu 3-nitroacetofenonu	79
Aparatura pro přípravu bromethanu	80
Aparatura pro destilaci surového bromethanu	81
Aparatura pro přípravu Grignardova činidla	82
Aparatura pro azeotropní destilaci	83
Rotační vakuová odparka	84
Frakční vakuová destilace	85
Sloupcová chromatografie	86
Aparatura pro přípravu chlorečnanu draselného	88
Šroubové spoje a fitinky BOLA	89
Aparatura pro přípravu oxidu boritého	90
Aparatura pro přípravu trimethyl-boritanu	92
Aparatura pro přípravu a rektifikaci cyklopentadienu	93
Aparatura pro přípravu ferrocenu	94
Aparatura pro odsávání ferrocenu	95
Aparatura pro přípravu bismutu	96

Laboratorní řád

1. Posluchači jsou povinni přicházet do cvičení včas a řádně připraveni. Musí mít provedeny potřebné **výpočty**, rozumět postupu práce a znát vlastnosti látek, se kterými budou pracovat (skupenství, toxicita, hořlavost apod.).
2. Každý posluchač musí mít vlastní **přezůvky a pracovní plášť** a je povinen po celou dobu cvičení používat **ochranné brýle**, případně další předepsané ochranné pomůcky (štít, rukavice apod.).
3. V laboratoři pracuje student za dozoru vedoucího cvičení nebo instruktora a smí vykonávat jen práce související s náplní cvičení. K práci používá pouze vyhrazený prostor a přidělené pomůcky, za něž osobně zodpovídá.
4. K vlastnímu provedení úlohy přistoupí posluchač až po kontrole aparatury učitelem nebo instruktorem. Student nesmí svévolně měnit předepsaný postup práce.
5. Před zahájením práce zkontroluje každý student úplnost vybavení svého pracovního místa. Po skončení práce uvede své pracoviště do původního stavu a předá je instruktorovi nebo učiteli. Všechny závady a nedostatky ve vybavení zjištěné před zahájením práce nebo v jejím průběhu neprodleně hlásí vedoucímu cvičení.
6. V laboratoři je **zakázáno jíst, pít a kouřit**. Zakázáno je též použití laboratorního nádobí k přechovávání potravin.
7. Chemikálie je zakázáno brát nechráněnou rukou; žíravé a jedovaté látky je třeba pipetovat bezpečnostními pipetami. Při manipulaci s látkami v otevřených nádobách (např. zkumavkách) je nutné odvrátit ústí nádoby od obličeje a je nezbytné dbát na to, aby nesměřovalo k sousedním pracovníkům.
8. Před zahájením práce v laboratoři by měl student vedoucího informovat o svých zdravotních problémech, které by jej případně mohly ohrozit při práci v laboratoři (epilepsie, astma, těžší formy alergie). Podobně je potřeba pedagogický dozor ihned informovat o všech poraněních a změnách zdravotního stavu, jako je bolest hlavy, hučení v uších apod.
9. Všechny manipulace s látkami dýmavými a dráždivými, jedy a látkami snadno těkavými se musí provádět v digestoři při spuštěném ventilátoru. Zde je nutné provádět i přesypávání jemně zrnitých chemikálií (například produktů syntéz uskutečňovaných ve cvičení).
10. Při destilaci hořlavin je nezbytné z okolí předem odstranit zásobní lahve s hořlavinami a jiné chemikálie do bezpečné vzdálenosti a v okolí vypnout všechny zdroje plamene (např. kahany, plamínek průtokového ohříváče apod.). **Hořlaviny je zakázáno zahřívát nad kahanem**. Pro zahřívání hořlavin je třeba

používat vodní či jiné lázně nebo topná hnízda. Před započítím destilace i v jejím průběhu je nutno vždy zkontrolovat přívod chladicí vody, aby nemohlo dojít k úniku hořlavých par do okolí. Je třeba mít připraveny pomůcky pro hašení požáru.

11. Pokud se k zahřívání používá olejová lázeň, musí se její teplota udržovat pod bodem vznícení použitého oleje. Z tohoto důvodu musí být vždy v olejové lázni umístěn teploměr. Vnikne-li do olejové lázně voda, je třeba přerušit zahřívání a lázeň okamžitě vyměnit.
12. Připravené látky se musí skladovat v řádně označených nádobkách. Štítek musí obsahovat název látky, vzorec, množství, jméno studenta a datum přípravy vzorku.
13. Roztoky těžkých kovů, organická rozpouštědla jiná než ethanol, odpadní oleje a jiné s vodou nemísitelné látky je **zakázáno vylévat do výlevky**. Kyseliny a louhy je možno tímto způsobem likvidovat pouze po důkladném zředění vodou. K likvidaci nebezpečných odpadů slouží přichystané odpadní nádoby. Likvidace těchto odpadů se pak provádí centrálně.
14. Rozbití kusu laboratorního skla hlásí student pedagogickému dozoru v laboratoři, který zhodnotí, zda je možno tento kus opravit nebo bude studentu určen k náhradě. **Skleněné střepy** musí být odkládány do nádob zvlášť k tomu určených. Porcelánové střepy se nesmí míchat se skleněnými odpady.
15. Použité filtry a jiný pevný odpad se ukládá do nádob k tomuto účelu určených.
16. Po skončení práce je třeba dobře očistit pracovní stoly, digestoře a další použité pracovní místa od zbytků chemikálií a **zkontrolovat uzavření plynu, vody a vypnutí všech elektrických spotřebičů**. Rovněž je třeba zkontrolovat, zda jsou uzavřeny a uloženy na patřičné místo nádoby s chemikáliemi. Před odchodem předá student pracoviště instruktorovi nebo vedoucímu cvičení.
17. Práce v chemické laboratoři je zakázána těhotným ženám a matkám do konce 9. měsíce po porodu. Posluchačka je proto povinna studijnímu oddělení děkanátu a vedoucímu cvičení oznámit graviditu a návštěvu praktika přerušit.

Pokyny pro vedení laboratorního deníku

Zápisy v laboratorním deníku musí obsahovat následující prvky a vyhovovat níže uvedeným podmínkám:

Všeobecné požadavky

1. Používejte výhradně sešit formátu A4. Volné listy v kroužkové nebo jiné vazbě nejsou povoleny.

2. Pište čitelně. Pokud nečitelnost zápisů přesáhne únosnou mez, budou laboratorní deníky vráceny k přepracování.
3. Přípravu na úlohu, pozorování a závěry pište stručně, logicky a věcně. Neopisujte doslovně návody.
4. Každá úloha musí začínat na nové stránce.
5. Pokud má úloha více částí a některé z nich (většinou analytická stanovení) budete provádět ve více cvičeních, vynechejte si potřebný počet stran na zápisy. Rozpis úloh naleznete na tabuli před laboratorii nebo v [Informačním systému MU](#).
6. Před zahájením každého cvičení předložte laboratorní deník ke kontrole vedoucímu cvičení. Musí v něm být vypracována příprava na úlohu daného cvičení.

Struktura zápisů v laboratorním deníku

1. Datum konání cvičení.
2. Číslo a název úlohy. Uvádějte číslo úlohy podle skript a ne pořadové číslo daného cvičení v semestru.
3. Vypište nebezpečné látky použité v úloze a jejich vlastnosti (jedy, hořlaviny, karcinogeny).
4. Princip. Popište stručně a výstižně, na jakém chemickém principu je založena daná úloha, klasifikujte typ chemické reakce. Pokud při vypracovávání úlohy postupujete podle chemické rovnice (např. titrace, důkaz), je vždy nutné uvést vyčíslené rovnice (pozor na koeficienty, počet molekul vody v hydrátech).
5. Molární hmotnosti použitých látek, hustoty kapalin, indexy lomu, teploty varu, koncentrace použitých roztoků.
6. Přípravné výpočty. Uvedte zde všechny výpočty, které je nutno provést před zahájením práce na úloze, např. výpočet navážky výchozích látek pro reakci, příprava roztoku určité koncentrace, ředění koncentrovaných kyselin, určení limitujícího reagentu, teoretický výtěžek v gramech a %, atd. Jsou-li součástí úlohy analytická stanovení, například titrace, pak je nutné zde uvést jejich rovnice, proč budou použity a o jaký typ stanovení se jedná, koncentrace a faktor odměrného činidla, ekvivalent, výpočet navážky pro titraci.
7. Postup popište stručně až heslovitě (může být i stylem osnovy nebo vývojového diagramu), ale musí mít logickou strukturu.
8. Součástí zápisu v laboratorním deníku by mělo být také pozorování, jehož součástí by měly být výpočty a výsledky. Výpočty a výsledky. Uvedte zde, čeho se daný výpočet týká. Uvedte vzorce, dosazení (pozor na jednotky, počet platných

číslic včetně platné nuly musí odpovídat přesnosti měření), nezaokrouhlený výsledek, zaokrouhlený výsledek na odpovídající počet platných míst a jednotky. Výpočet praktického výtěžku preparace.

9. Výsledky kontroly čistoty preparátů, teploty tání. Tabulky spotřeby odměrného činidla na titrace a výsledků.
10. Odpovědi na doplňující otázky.

Pokyny pro vypracování protokolu a jeho obsah

Protokol podává přehlednou formu zprávu o vykonané práci a jejích výsledcích. Protokol by měl obsahovat následující části:

1. Hlavičku, která obsahuje číslo a název úlohy, datum a jméno studenta.
2. Chemickou rovnici nebo mechanismus reakce.
3. Shrnutí pracovního postupu. V tomto bodě není potřeba doslovně opisovat návod se všemi detaily, důležité je zmínit **posloupnost nejdůležitějších operací**, které byly provedeny při přípravě produktu. Navážky, množství činidel a přesné časové údaje mohou být vynechány.
4. Přehledné shrnutí výsledků (výtěžek produktu, jeho fyzikálně-chemické charakteristiky, výsledky analýz), nejlépe formou tabulky.
5. Závěr, ve kterém student samostatně zhodnotí svou práci a její výsledky (množství produktu, jeho čistota, srovnání naměřených fyzikálně-chemických charakteristik s tabelovanými hodnotami).

Podmínky pro úspěšné absolvování laboratorního cvičení.

1. Laboratorní cvičení probíhá každý týden. Připravenost každého posluchače na příslušnou úlohu laboratorního cvičení je kontrolována před zahájením cvičení krátkým písemným testem nebo ústním přezkoušením. **Pokud student prokáže svou nepřipravenost, nebude mu umožněno ve cvičení pokračovat a bude jej muset dokončit v termínu určeném pro nahrazování.**
2. Všechny rovnice a výpočty pro danou úlohu musí mít posluchači připraveny v laboratorním deníku před zahájením cvičení.
3. Vypracování všech úloh dle rozpisu – zameškaná cvičení musí být do pěti dnů řádně omluvena prostřednictvím [Informačního systému MU](#) a u vyučujícího. Nahrazování zameškaných úloh se bude konat ve zkuškovém období, **za semestr lze nahrazovat maximálně 2 cvičení.**

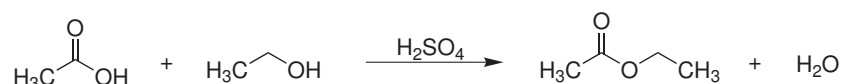
4. Znalosti principů všech procvičených úloh a vlastností připravených látek. Bezchybná znalost těchto výpočtů: stechiometrické výpočty, příprava, ředění a směšování roztoků, výpočet obsahu prvku ve sloučenině (teoretický i z výsledků analýzy), výpočet čistoty látky z výsledku analýzy.
5. Znalost názvosloví, struktury a základních chemických a fyzikálních vlastností (reaktivita, rozpustnost, barva) všech ve cvičení používaných a připravených sloučenin.
6. Podmínky pro zápočet jsou:
 - Odevzdání všech preparátů v dostatečném množství a čistotě.
 - Úplné a pečlivé zápisy v laboratorním deníku o provedených reakcích a experimentech včetně výpočtů (všechny výtěžky, výsledky analýz, výsledky vlastních pozorování, závěry) a odevzdání protokolů ke všem úlohám. Bude důsledně vyžadováno, aby získané výsledky byly do laboratorního deníku doplňovány průběžně (do příštího cvičení) a ne až na konci semestru.
 - Úspěšné absolvování závěrečného testu, který ověří znalosti laboratorní techniky, principů úloh a výpočtů.
 - Úhrada rozbitého skla a laboratorních pomůcek. Potvrzení o zaplacení vydá sekretárka Ústavu chemie.

Vzorová ukázka zpracování laboratorního deníku a protokolu

Vzorový návod k úloze

Ethyl-acetát

Reakce:



Postup:

Do baňky o obsahu 100 cm^3 nalijeme **0,1 mol** ethanolu a **6 cm³** koncentrované kyseliny sírové. Baňku ponoříme do olejové lázně a postavíme aparaturu na přípravu ethylacetátu. Lázeň začneme vyhřívat na **140 °C**. Mezitím si připravíme esterifikační směs složenou z **0,9 mol** ethanolu a **1 mol** kyseliny octové. Z dělicí nálevky, jejíž konec zasahuje pod hladinu kapaliny v baňce, potom přes Claisenův nástavec přidáme jednorázově **5 cm³** této směsi a zbytek esterifikační směsi přidáváme tak rychle, jak rychle destiluje vznikající ester. Surový ester protřepeme třikrát **20 cm³** 15% roztokem uhličitanu sodného, až se již neuvolňují bublinky plynu. Pak následuje protřepání produktu s **20 cm³** nasyceného roztoku chloridu vápenatého a vysušení bezvodým chloridem vápenatým. Surový produkt predestilujeme za použití aparatury s **NZ 14** zábrusy. Sledujeme a zapisujeme teplotní průběh destilace. Stanovíme výtěžek, změříme index lomu a produkt analyzujeme pomocí plynové chromatografie.

Doplňující otázky:

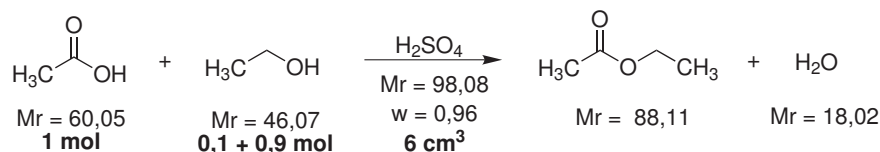
1. Proč promýváme surový ester nejprve roztokem uhličitanu sodného, potom nasyceným roztokem chloridu vápenatého?
2. Proč se esterifikační směs musí do reakční baňky přikapávat?
3. Jaký účel má vydestilování vzniklého esteru z reakční směsi?

Vzorový zápis v laboratorním deníku

Ethyl-acetát

Datum: 20. dubna 2011

Ethyl-acetát připravíme kyselé katalyzovanou esterifikací kyseliny octové ethanol-
lem:



Tabelované fyzikálně chemické vlastnosti:

Látka	t.t./°C	t.v./°C	$\rho^{20}/\text{g cm}^{-3}$	n_D^{20}
Ethanol	–	78,5	0,7893	1,3611
Kyselina octová	–	118,5	1,0491	1,3721
Ethyl-acetát	–	77,1	0,9005	1,3724

Kyselina octová – způsobuje těžké poleptání; **kyselina sírová** – způsobuje těžké poleptání; **ethyl-acetát** – hořlavina, **ethanol** – hořlavina.

Výpočty:

Ethanol:

$$\begin{aligned} m_1 &= n_1 \cdot \text{Mr}(\text{EtOH}) = 0,1 \cdot 46,07 = \mathbf{4,61 \text{ g}} & V_1 &= m_1/\rho(\text{EtOH}) = \mathbf{5,8 \text{ cm}^3} \\ m_2 &= n_2 \cdot \text{Mr}(\text{EtOH}) = 0,9 \cdot 46,07 = \mathbf{41,46 \text{ g}} & V_1 &= m_2/\rho(\text{EtOH}) = \mathbf{52,5 \text{ cm}^3} \end{aligned}$$

Kyselina octová:

$$m = n \cdot \text{Mr}(\text{AcOH}) = 1 \cdot 60,05 = \mathbf{60,05 \text{ g}} \quad V = m/\rho(\text{AcOH}) = \mathbf{57,2 \text{ cm}^3}$$

Teoretický výtěžek produktu:

$$m = n \cdot \text{Mr}(\text{AcOEt}) = 1 \cdot 88,11 = \mathbf{88,11 \text{ g}}$$

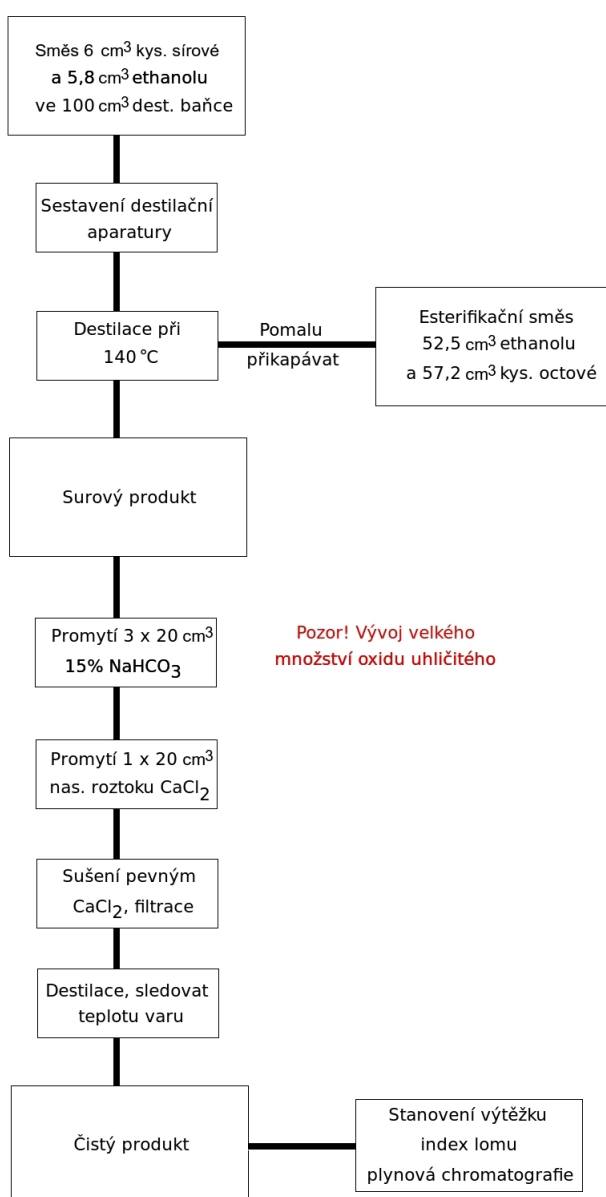
Odpovědi na doplňující otázky:

1. Surový produkt je znečištěn nezreagovanou kyselinou octovou a ethanol-
em. Promytím surového produktu roztokem Na_2CO_3 odstraníme kyselinu octovou,
nasyčený roztok CaCl_2 na sebe váže ethanol.
2. Kdybychom přidali esterifikační směs najednou do destilační baňky s kyselinou
sírovou, došlo by k velkému naředění kyseliny a tak i k poklesu její katalytické
účinnosti, což by vedlo k vydestilování výchozích látek bez jejich přeměny na

ethyl-acetát. Koncentrovaná kyselina sírová má také dehydratační účinky, čímž může přispívat k posunu reakční rovnováhy v žádoucím směru. Zředěním tato její schopnost klesne.

3. Kysele katalyzovaná esterifikace karboxylové kyseliny alkoholem je rovnovážná reakce, u které není výrazně posunuta rovnováha ve prospěch produktů. Odstaňováním produktu z reakční směsi rovnováhu posouváme žádoucím směrem.

Postup:



Pozorování:

- Při prvním promývání surového esteru roztokem uhličitanu sodného v dělicí nálevce došlo tlakem vzniklého CO_2 k vyražení zátky a vylití části směsi obsahující produkt.
- Teplota par při destilaci vysušeného ethyl-acetátu se pohybovala v rozmezí 75–77 °C.
- Výtěžek čistého ethyl-acetátu je 47,5 g (54%).
- Stanovený index lomu: 1,3738.
- Plynová chromatografie ukázala přítomnost pěti látek ve směsi: ethyl-acetát ($t_r = 3,16$ min, 97,5 %), ethanol ($t_r = 2,29$ min, 1,6 %), diethylether ($t_r = 2,43$ min, 0,7 %) a neidentifikovanou nečistotu ($t_r = 3,76$ min, 0,2 %). Kyselina octová nebyla v produktu nalezena.

Vzorový protokol

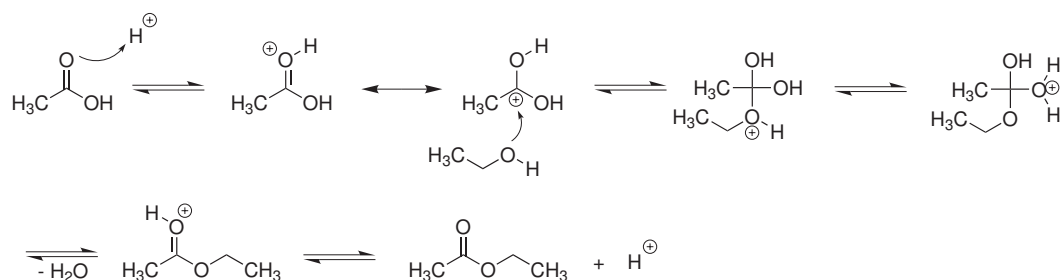
Ethyl-acetát

Jméno:

Hodnocení:

Datum: 20. dubna 2011

Reakce:



Postup:

1. Sestavil jsem destilační aparaturu, do destilační baňky jsem nalil směs koncentrované kyseliny sírové (katalyzátor reakce) a část ethanolu. Baňku jsem v olejové lázni zahřál na 140°C a do baňky jsem přikapával směs kyseliny octové a ethanolu. Rychlost přidávání směsi odpovídala přibližně rychlosti destilace produktu z baňky.
2. Surový produkt jsem postupně promyl 15% roztokem Na_2CO_3 , nasyceným roztokem CaCl_2 a produkt jsem v baňce vysušil pevným bezvodým CaCl_2 .
3. Po vysušení jsem produkt destiloval a zaznamenal jsem teplotu varu produktu. Stanovil jsem výtěžek čistého produktu, stanovil index lomu a čistotu produktu jsem ověřil pomocí plynové chromatografie.

Výsledky:

Výtěžek			t.v./ $^\circ\text{C}$	n_D
Teoretický	Praktický	%		
88,11 g	47,50 g	54 %	75–77	1,3710

Závěr:

Kyselou katalyzovanou esterifikací kyseliny octové ethanolem jsem připravil 47,5 g ethyl-acetátu, což představuje 54% teoretického výtěžku. Ethyl-acetát je těkavá kapalina intenzivního zápachu. Identita produktu byla potvrzena stanovením indexu lomu, teploty varu a srovnáním retenčních časů produktu a standardu na plynovém

chromatografu. Hodnota indexu lomu se nepatrně odchyluje od tabelované hodnoty, což může být způsobeno použitím polychromatického světla při jeho měření. Příložený chromatogram také ukazuje obsah nečistot v produktu (méně než 2,5 %), mezi nečistotami byl na základě retenčních časů identifikován ethanol a diethylether.

Ke snížení výtěžku přispěl neúplný průběh reakce (při promývání surového produktu roztokem uhličitanu sodného docházelo k intenzivnímu vývoji oxidu uhličitého, což naznačuje přítomnost nezreagované kyseliny octové), ztráta části produktu při prvním promývání roztokem uhličitanu sodného a následné čisticí operace (promývání, sušení a destilace).

Návody k úlohám

Vlastnosti rozpouštědel

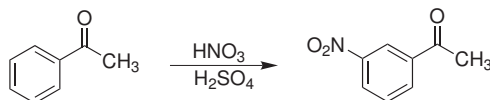
Látka	Vzorec	M/g mol ⁻¹	t.v./°C	ρ^{20} /g cm ⁻³	n_D^{20}
Aceton					
Cyklohexan					
Diethylether					
Dichlormethan					
Dimethylsulfoxid					
Ethanol					
<i>n</i> -Hexan					
Methanol					
Petrolether			40–60		
Toluen					

Hustoty vodných roztoků kyselin

Kyselina	w	ρ /g cm ⁻³	c/mol dm ⁻³
H ₂ SO ₄	0,96		
	0,60		
HNO ₃	0,65		
HCl	0,35		

1. Příprava 3-nitroacetofenonu

Reakce:



Postup:

Do trojhrdlé baňky o objemu 250 cm³ opatřené **mechanickým míchadlem**, přikávací nálevkou a teploměrem, který zasahuje do reakční směsi, nalijeme **37 cm³** koncentrované kyseliny sírové. Spustíme míchadlo, baňku ochladíme (chladicí směs: ethanol-suchý led) až teplota kyseliny v baňce klesne na **0 °C**. Potom opatrně přikápeme **0,125 mol** acetofenonu tak, aby teplota v baňce nepřestoupila **5 °C**. Pak směs ochladíme na **-7 °C** a přidáváme ochlazenou nitrační směs tvořenou **15 cm³** koncentrované kyseliny sírové a **10 cm³** koncentrované kyseliny dusičné takovou rychlostí, aby celá operace netrvala déle než **30 minut** a teplota reakční směsi se pohybovala v rozmezí **-5 až 0 °C**. Po přidání nitrační směsi mícháme, za stálého chlazení, ještě **10 minut**. Pak směs za míchání tyčinkou nalijeme na ledovou tříšť tvořenou **165 g** ledu a **375 cm³** vody. Produkt se mícháním srazí jako žlutý maz až tuhá látka. Jakmile led roztaje, nitrosloučeninu odsajeme a na filtru zbavíme vody vytlačněním skleněnou zátkou. Po přenesení do kádinky ji propláchneme dvakrát **75 cm³** vody a potom rozmícháme v **8 cm³** ethanolu. Po každém z těchto tří promývání produkt odsajeme a dokonale vytlačíme skleněnou zátkou. Potom jej rekrystalujeme z **25 až 35 cm³** ethanolu s přidavkem aktivního uhlí. Teplý roztok za horka zfiltrujeme do **250 cm³** studené vody za intenzivního míchání skleněnou tyčinkou. Po několika minutách stání produkt odsajeme, promyjeme **50 ml** studené vody a co nejvíce vymačkáme do sucha. Druhou rekrystalizaci provedeme asi z **30 cm³** ethanolu za použití aktivního uhlí. Vyloučené žluté krystaly odsajeme a vysušíme ve vakuové sušárně na produkty. Identitu produktu ověříme stanovením teploty tání a změřením infračerveného spektra.

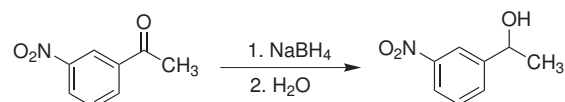
Produkt uschováme v označené nádobce do příštího praktika pro přípravu 1-(3-nitrofenyl)ethanolu a 3-aminoacetofenonu!

Doplňující otázky:

1. Proč se při přípravě 3-nitroacetofenonu musí reakční směs chladit?
2. Proč dochází k substituci do polohy *meta*?
3. Proč se acetofenon nejprve přikápe ke kyselině sírové až a potom se přidává nitrační směs?

2a. Příprava 1-(3-nitrofenyl)ethanolu

Reakce:



Postup:

V baňce o objemu 250 cm³ opatřené zpětným chladičem rozpustíme **0,013 mol** 3-nitroacetofenonu v **30 cm³** methanolu a zahřejeme topným hnízdem tak, aby se veškerý 3-nitroacetofenon rozpustil. Potom roztok ochladíme zevně ledovou lázní. K suspenzi pomalu přidáme **0,016 mol** tetrahydridoboritanu sodného a vzniklou směs občas protřepáváme po dobu **15 minut**. Pak přilijeme **20 cm³** destilované vody a směs povaříme **30 minut** pod zpětným chladičem. Ochlazenou reakční směs extrahujeme dvakrát **30 cm³** etheru. Pokud po protřepání směsi nedojde v dělicí nálevce k oddělení dvou fází, přidáme **25 cm³** solanky. Spojené etherické extrakty promyjeme **25 cm³** solanky a následně důkladně vysušíme bezvodým síranem hořečnatým. Sušidlo odfiltrujeme a ether oddestilujeme na rotační vakuové odparce. Zbýlý nahnědlý olej po ochlazení zkrystaluje. Produkt rekrystalujeme z toluenu s vhodným adsorbentem. Identitu produktu ověříme změřením infračerveného spektra a stanovením teploty tání. Srovnáme také infračervené spektrum produktu se spektry 3-nitroacetofenonu a 3-aminoacetofenonu.

Vlastnosti:

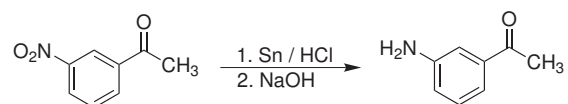
1-(3-Nitrofenyl)ethanol je pevná krystalická látka s teplotou tání 62 °C.

Doplňující otázky:

1. Proč po skončení reakce vaříme reakční směs s vodou?

2b. Příprava 3-aminoacetofenonu

Reakce:



Postup:

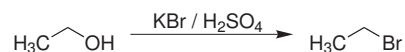
V baňce NZ 29 o objemu 100 cm^3 s rovným dnem opatřené zpětným chladičem smícháme **0,013 mol** 3-nitroacetofenonu a **0,034 mol** jemně granulovaného cínu, přidáme směs **29 cm³** vody a **11 cm³** koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Refluxujeme na elektromagnetické míchače za stálého míchání po dobu **90 minut**. Ochlazenou reakční směs zfiltrujeme a k filtrátu za míchání a chlazení v ledové lázni přidáme **24 cm³** 40% hydroxidu sodného. Vyloučenou sraženinu odsajeme, promyjeme studenou vodou a překrystalujeme z cca **80 cm³** vody za přídavku aktivního uhlí. Identitu produktu ověříme změřením infračerveného spektra a stanovením teploty tání. Srovnáme také infračervené spektrum produktu se spektry 3-nitroacetofenonu a 1-(3-nitrofenyl)ethanolu.

Doplňující otázky:

1. Která látka v reakční směsi redukuje nitroskupinu na aminoskupinu?
2. K výměně kolika elektronů při této reakci dochází?
3. Proč po skončení reakce přidáváme do reakční směsi 40% roztok hydroxidu sodného?

3a. Příprava bromethanu

Reakce:



Postup:

Do baňky o objemu 500 cm³ vpravíme **55 cm³** koncentrované kyseliny sírové a pak opatrně za stálého míchání přidáváme po částech **0,60 mol** ethanolu. Horkou směs potom zvenčí ochladíme studenou vodou na teplotu 10–15 °C, přidáme **40 g** ledu a potom **0,42 mol** bromidu draselného. Baňku připojíme k **destilační aparatuře** a směs opatrně destilujeme ze sítky za použití kahanu tak, aby nepřekypěla do chladiče. Předlohu destilační aparatury naplníme do poloviny vodou s ledovou tříští a alonž pomocí hadičky upravíme tak, aby její vývod zasahoval těsně pod hladinu vody v předloze. Předlohu ještě chladíme zevně ledem. Reakce je skončena, jakmile ustane přechod olejovitých kapiček do předlohy. Vzhledem k tomu, že kapaliny v předloze přibývá, je nutné dávat pozor, aby se při podtlaku nedostala chladičem do horké destilační baňky, což se může stát při přerušení zahřívání. Hadička alonže musí stále zasahovat těsně pod hladinu kapaliny v baňce. Ethylbromid tvořící spodní vrstvu oddělíme od vody v dělicí nálevce a v suché baničce vysušíme bezvodým chloridem vápenatým. Po sušení se sušidla zbavíme filtrací (pozor – ethylbromid je snadno těkající látka). Surový produkt předestilujeme z vodní lázně do suché předlohy chlazené zevně ledem. Použijeme **destilační most** s **NZ 14** zábrusy. Zaznamenejeme teplotu varu produktu, stanovíme výtěžek, změříme index lomu a produkt analyzujeme pomocí plynové chromatografie.

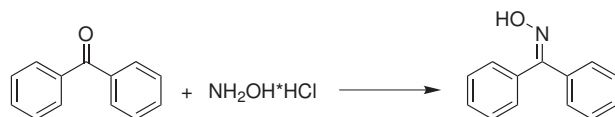
Produkt uschováme v označené vialce do příštího praktika pro výrobu ethylmagnesiumbromidu!

Doplňující otázky:

1. Proč se při přípravě ethylbromidu přidává do reakčního prostředí led?
2. Jaké vedlejší produkty mohou vznikat při přípravě ethylbromidu?
3. Jakým mechanismem reakce probíhá a proč?
4. Proč je při přípravě ethylbromidu nutná přítomnost kyseliny sírové?
5. Proč se ethylbromid jímá pod hladinu vody obsahující ledovou tříšť?

3b. Příprava benzofenon-oximu

Reakce:



Postup:

Do baňky o objemu 50 cm³ navážíme **0,01 mol** benzofenonu a přidáme **15 cm³** ethanolu. Ve dvou kádinkách rozpustíme samostatně ve **4 cm³** vody **0,02 mol** hydrochloridu hydroxylaminu a **0,04 mol** NaOH a roztoky přidáme do baňky. Obsah baňky následně zahříváme pod zpětným chladičem k mírnému varu. Průběh reakce sledujeme pomocí tenkovrstvé chromatografie, první analýzu provedeme ještě před započítáním zahřívání. Každých **20 minut** přerušíme zahřívání a po ochladnutí roztoku nanese pomocí kapiláry část roztoku na silufolovou destičku. Kromě reakční směsi nanese na destičku také standardy výchozích látek. Chromatogram vyvíjíme pomocí mobilní fáze obsahující hexan a ethyl-acetát v poměru 4:1. V zahřívání pokračujeme až do okamžiku, kdy tenkovrstvá chromatografie ukáže vymizení benzofenonu z reakční směsi. Po skončení reakce baňku ochladíme v ledové lázni a její obsah následně vlijeme do směsi **10 cm³** koncentrované kyseliny chlorovodíkové, **10 g** ledu a **30 cm³** vody. Sraženinu odsajeme a na filtru důkladně promyjeme **3 × 20 cm³** vody. Surový produkt na Büchnerově nálevce zbavíme vody důkladným vymačkáním. Produkt rekrystalizujeme z methanolu (přibližně 5 ml na 1 g surového produktu) s užitím vhodného adsorbentu. Po vysušení produktu ve vakuové sušárně stanovíme jeho bod tání a změříme infračervené spektrum v tabletě KBr.

Vlastnosti:

Benzofenon-oxim je bílá krystalická látka s teplotou tání **143,5–144,5 °C**. Látku je potřeba uchovávat v inertní ochranné atmosféře, protože ve styku se vzduchem dochází pomalu k jeho rozkladu na benzofenon a kyselinu dusičnou.

Doplňující otázky:

1. Určete retenční faktor benzofenonu a jeho oximu. Jaké faktory mohou u látky ovlivnit velikost R_f?
2. Oximy se vyznačují možností existence tautomerní rovnováhy. Nakreslete strukturu druhého tautomeru benzofenon-oximu.
3. Oximy nesymetricky substituovaných karbonylových sloučenin lze rozdělit na dva stereoisomery. O jaký druh stereoisomerie se jedná a čím se tyto stereoisomery liší?

4. Diastereoselektivní příprava 1,2-difenylbutan-1,2-diolu

Příprava Grignardova činidla

Reakce:

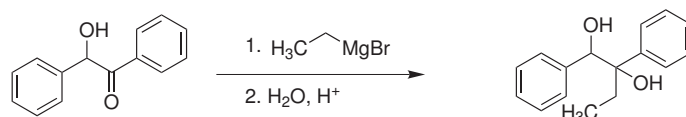


Postup:

Do trojhrdlé baňky objemu 250 cm³ navážíme **0,047 mol** hořčíku, přidáme zrnko jódu a teflonové míchadlo. Sestavíme **aparaturu** – k baňce připojíme přikapávací nálevku a zpětný chladič, baňku a přikapávací nálevku uzavřeme zátkou a na chladič upevníme chlorkalciový uzávěr. Do baňky nalijeme **20 cm³** bezvodého diethyletheru, do přikapávací nálevky si připravíme roztok **0,047 mol** bromethanu ve **20 cm³** bezvodého diethyletheru. Pod baňku umístíme elektromagnetickou míchačku. Do baňky odpustíme z přikapávací nálevky asi 1/10 jejího obsahu, obsah baňky krátce mícháme, poté ji necháme stát až do okamžiku nastartování reakce. Následně za míchání postupně přikapáváme roztok bromethanu takovou rychlostí, aby reakce neprobíhala příliš bouřlivě. Po přidání veškerého bromethanu směs krátce zahřejeme k varu, pokud zůstane ve směsi větší množství hořčíku, přikapáváme postupně roztok **0,008 mol** bromethanu v **10 ml** bezvodého diethyletheru až dojde k rozpuštění téměř veškerého hořčíku. Roztok ochladíme ponořením baňky do ledové lázně.

Adice Grignardova činidla na benzoin

Reakce:



Postup:

Do přikapávací nálevky připravíme roztok **0,0094 mol** benzoinu v **30 cm³** bezvodého dichlormethanu. Roztok pak asi během deseti minut přikapeme za intenzivního míchání k roztoku Grignardova činidla v trojhrdlé baňce ponořené v ledové lázni. Po přidání veškerého roztoku do Grignardova činidla odstavíme ledovou lázeň a roztok zahříváme po dobu 20 minut k mírnému varu. Poté trojhrdlou baňku odpojíme od aparatury, do směsi přidáme asi **30 g** ledu a **25 cm³** 10% roztoku H₂SO₄. Baňku uzavřeme a důkladně promícháme, směs následně přelijeme do dělicí nálevky. Oddělíme organickou vrstvu a vodnou vrstvu opět extrahujeme **25 cm³** diethyletheru. Spojené organické extrakty promyjeme **25 cm³** 10% roztoku Na₂CO₃, **25 cm³** nasyceného vodného roztoku NaCl (solanky) a extrakt vysušíme bezvodým MgSO₄. Sušidlo odfiltrujeme a organická rozpouštědla odpaříme v baňce s kulatým dnem na rotační

vakuové odparce. Odpařením vznikne nažloutlá kapalina, která po ochlazení ztuhne. Surový produkt rekrystalizujeme z toluenu s použitím vhodného sorbentu. Rekrystalizovaný produkt sušíme ve vakuové sušárně. Stanovíme výtěžek čistého produktu a jeho bod tání. Čistý produkt analyzujeme také pomocí tenkovrstvé chromatografie na vrstvě silikagelu s využitím dichlormethanu jako mobilní fáze.

Komentář:

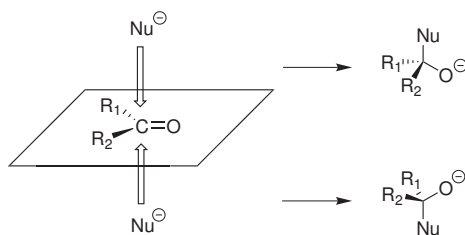
Na základě bodu tání můžeme určit, který diastereomer je hlavním produktem reakce. Racemická směs (1*R*,2*R*) a (1*S*,2*S*)-1,2-difenylbutan-1,2-diolu má teploty tání 105–106 °C, racemický produkt tvořený (1*R*,2*S*) a (1*S*,2*R*)-1,2-difenylbutan-1,2-diolem pak taje v rozmezí 116 až 117 °C. Své pozorování shrňte v protokolu!

Doplňující otázky:

1. Proč se příprava Grignardova činidla provádí za vyloučení vzdušné vlhkosti?
2. Co by se stalo, kdyby se do reakčního prostředí dostala voda před započatím přípravy Grignardova činidla a po jejím skončení?
3. Dalo by se na přípravu Grignardova činidla použít jiné rozpouštědlo než diethylether? Které?
4. Při provádění adice ethylmagnesimubromidu na benzoin používáme velký přebytek Grignardova činidla oproti benzoinu. Pokuste se to vysvětlit.
5. Jakými metodami (kromě srovnání teploty tání produktu s tabelovanými hodnotami jednotlivých diastereomerů) by bylo možné potvrdit prostorové uspořádání molekuly převažujícího produktu?
6. Co je diastereomerní přebytek a jak je definován? Jakým způsobem byste stanovili diastereomerní přebytek u vašeho produktu?

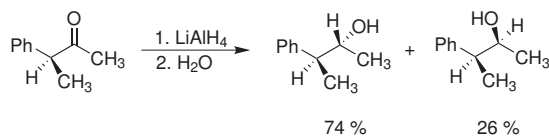
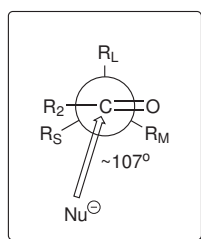
Stereospecifická adice nukleofilu na karbonylovou skupinu

Atomy skupiny C=O spolu s atomy bezprostředně vázanými na karbonylový atom uhlíku leží v ideálním případě v jedné rovině. Pokud dochází k adici nukleofilu na polární vazbu C=O, může se nukleofil k atomu uhlíku přibližovat z jedné nebo druhé strany této roviny.



Pokud jsou substituenty R_1 a R_2 stejné, nevede adice ke vzniku stereoisomerů. Pokud však karbonylový atom uhlíku nese dvě různé skupiny, vzniká adicí směs enantiomerů, v nepřítomnosti vnějšího chirálního vlivu jako racemická směs. Pokud je karbonylová sloučenina chirální díky přítomnosti stereogenního centra v molekule, adice vede ke vzniku dvou diastereomerů, které mohou vznikat v nestejném množství, protože produkty se liší svou vnitřní energií a podobně se liší i aktivační energie reakcí vedoucích k těmto diastereomerům. Obvykle platí, že čím blíže je stereogenní centrum ke karbonylové funkci, tím je také větší jeho vliv na zastoupení stereoisomerů produktu. Reakce probíhá stereoselektivně, když jeden ze stereoisomerů vzniká v nadbytku.

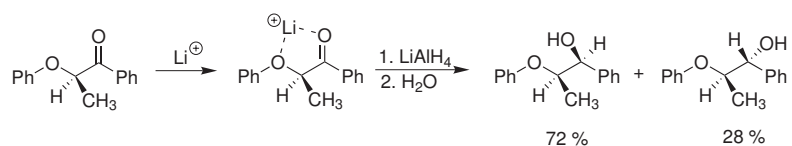
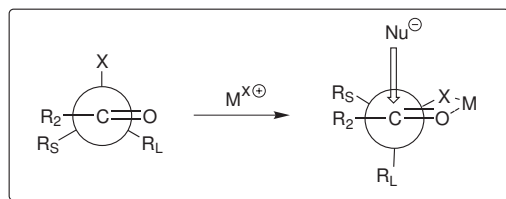
Stereoselektivní průběh adice kyanidového aniontu na chirální cukry pozoroval již Emil Fischer. Systematické studie adicí nukleofilů (především Grignardových činidel) na chirální karbonylové sloučeniny začaly v 50. letech 20. století. První model umožňující vysvětlit stereoselektivitu těchto adicí na karbonylové sloučeniny, ve kterých je stereogenním centrem atom bezprostředně vázaný na karbonyl (α -uhlíkový atom) navrhl Donald J. Cram. V současné době je všeobecně přijímaný **model Felkinův-Ahnův**. Tento model předpokládá, že během adice jsou rozhodující sterické interakce mezi druhým substituentem karbonylu R_2 a substituenty na prvním atomu skupiny R_1 a dále mezi přicházejícím nukleofilem a nejobemnější skupinou přítomnou na prvním atomu skupiny R_1 . Pokud chceme pomocí tohoto modelu předpovědět převažující produkt adice nukleofilu, musíme substituenty vázané k α -uhlíkovému atomu skupiny R_1 , který je zároveň stereogenním centrem, rozdělit podle jejich sterické náročnosti na R_L (největší), R_M (prostřední) a R_S (nejmenší). Při adici zaujme molekula konformaci, ve které je největší substituent R_L orientován kolmo k rovině karbonylové skupiny tak, aby skupina R_2 byla blíže nejmenšímu substituentu R_S . Nukleofil pak přichází ze strany opačné ke straně, kterou obsazuje R_L . Průběh adice ukazuje následující obrázek.



Adice neprobíhá orthogonálně k rovině karbonylové skupiny, ale nukleofil přichází po trajektorii, která svírá s vazbou $C=O$ úhel přibližně 107° .

Adice organokovových činidel na karbonylovou funkci je obvykle spojena s koordinací příslušného kovu (Lewisovou kyselinou) na atom kyslíku skupiny $C=O$. Pokud

je však na α -uhlíkovém atomu přítomna skupina, která je také schopna koordinace s iontem kovu (typicky $-\text{OH}$, $-\text{OR}$), vznikají stabilní pětičlenné cheláty, což může výrazně pozměnit průběh adice nukleofilu. V tomto případě se neuplatní pravidla popsaná výše, uspořádání substituentů v prostoru je uzamčeno vzniklým chelátem a nukleofil ke karbonylovému atomu uhlíku přistupuje ze strany, která je obsazena menším ze dvou zbývajících substituentů, jak ukazuje obrázek níže.



5. Příprava ethylenacetalu ethyl-3-oxobutanoátu

Reakce:



Postup:

Do baňky objemu 250 cm³ nalijeme **0,23 mol** ethyl-3-oxobutanoátu (acetocetanu ethylnatého), **0,24 mol** ethylenglykolu a přidáme **0,2 g** monohydrátu kyseliny *p*-toluensulfonové a **100 cm³** toluenu. Baňku opatříme **azeotropním nástavcem** s chladičem a roztok refluxujeme tak dlouho, až se již v nástavci neoddělují žádné kapičky vody. Po ochlazení reakční směsi na laboratorní teplotu ji v dělicí nálevce promyjeme **35 cm³** 10% vodného roztoku hydroxidu sodného, dvakrát **50 cm³** vody a v baňce vysušíme bezvodým síranem hořečnatým. Po filtraci odpaříme na **rotační vakuové odparce** toluen a surový produkt **vakuově předestilujeme**. Sledujeme a zapisujeme teplotní průběh destilace. Stanovíme výtěžek, stanovíme index lomu u všech frakcí destilace a složení těchto frakcí stanovíme také pomocí plynové chromatografie.

Vlastnosti:

Ethylenacetal ethyl-3-oxobutanoátu je kapalina charakteristické vůně, která vře v rozmezí 70–80 °C při tlaku 1 torr, její index lomu je $n_D^{20} = 1,4360$.

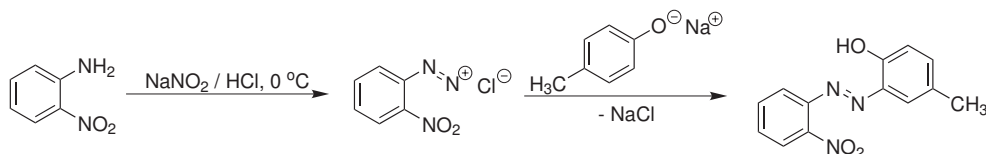
Doplňující otázky:

1. Jaký je rozdíl mezi vodní a olejovou vývěvou, které se používají jako zdroj vakua při vakuové destilaci?
2. Proč se do reakční směsi přidává kyselina *p*-toluensulfonová?
3. Proč se provádí azeotropní destilace?
4. Co je to vymrazovačka a k čemu slouží?
5. Proč se provádí vakuová destilace?
6. Jaký je důvod promývání reakční směsi po skončení reakce roztokem hydroxidu sodného?
7. V reakční směsi může vedle kyselého katalyzované tvorby acetalu probíhat také kyselá katalyzovaná transesterifikace výchozí látky ethylenglykolem za vzniku 2-hydroxyethyl-3-oxobutanoátu. Přesto je acetal hlavním reakčním produktem. Pokuste se tento fakt vysvětlit.
8. Jaké je využití produktu reakce, ethylenacetalu ethyl-3-oxobutanoátu?

6. Příprava azobarviva

4-Methyl-2-(2-nitrofenylazo)fenol

Reakce:



Postup:

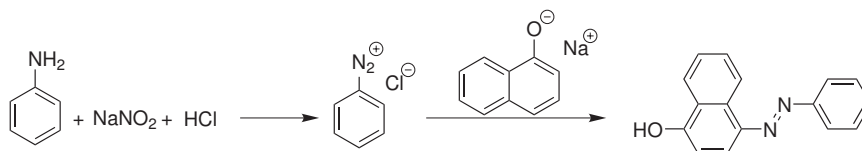
V kádince o objemu 250 cm³ smísíme **0,02 mol** hydroxidu sodného, **0,1 mol** uhličitanu sodného, **0,02 mol** *p*-kresolu a **60 cm³** vody, směs zahříváme (nevařit!) a mícháme v digestoři. Vzniklý roztok potom ochladíme na 0 °C. V další kádince o objemu **100 cm³** si připravíme roztok diazoniové soli – **0,02 mol** *o*-nitroanilinu důkladně rozmícháme s **5,4 cm³** kyseliny chlorovodíkové a přidáme **10 g** ledu. Pak pomalu za míchání přilijeme ochlazený roztok (0–5 °C) **1,5 g** dusitanu sodného v **5 cm³** vody, který jsme připravili v další kádince o objemu **50 cm³**. Suspenzi intenzivně mícháme **15 minut**, aby došlo k úplnému rozpuštění *o*-nitroanilinu. Stále kontrolujeme teplotu směsi, která by se měla pohybovat v rozmezí 0 až 5 °C. Připravenou diazoniovou sůl poté zfiltrujeme přímo do již dříve připraveného roztoku *p*-kresolátu sodného ochlazeného na teplotu nižší než 10 °C. Filtrační nálevku **předchladíme** v ledové drti. **Teplotu diazoniové soli během filtrace udržujeme stále v rozmezí 0 až 5 °C** tak, že přímo na filtr ve filtrační nálevce přidáváme kousky ledu. Během filtrace roztok *p*-kresolátu sodného **neustále intenzivně mícháme**. Po přikapání diazoniové soli necháme temně fialovou suspenzi azobarviva stát asi **30 minut** za laboratorní teploty za občasného promíchání. Barvivo odsajeme a důkladně promyjeme vodou. Část surového produktu (**60 mg**) přečistíme pomocí sloupcové chromatografie, zbytek barviva rekrystalizujeme z ethanolu s využitím aktivního uhlí. Několik krystalů surového produktu však uchováme pro stanovení teploty tání a jako srovnávací vzorek pro tenkovrstvou chromatografii. Stanovíme teploty tání surového, rekrystalizovaného a chromatografií čištěného barviva a vzorky také analyzujeme pomocí tenkovrstvé chromatografie na vrstvě silikagelu s toluenem jako mobilní fází. Výsledky srovnáme a určíme, která čistící metoda je účinnější.

Vlastnosti:

Tabelovaná hodnota teploty tání produktu je 121 °C.

4-Fenylazo-1-naftol

Reakce:



Postup:

Do kádinky (400 cm³) navážíme **0,02 mol** 1-naftolu a přidáme **25 cm³** 10% roztoku NaOH. Směs mícháme do rozpuštění veškerého 1-naftolu. Mezitím si v kádince o objemu 150 cm³ připravíme roztok diazoniové soli – rozpustíme **0,04 mol** anilinu ve směsi **12 cm³** koncentrované kyseliny chlorovodíkové s **40 g** ledu a ke vzniklému roztoku přidáváme za míchání roztok **0,042 mol** dusitanu sodného v **10 cm³** vody. Kádinku se směsí chladíme během reakce v ledové lázni. Konec diazotace určíme pomocí jodoškrobového papírku. K alkalickému roztoku 1-naftolu přidáme **15 cm³** drceného ledu a za míchání do roztoku přefiltrujeme roztok diazoniové soli (do nálevky dáme kousek ledu pro chlazení filtrovaného roztoku). Po přidání diazoniové soli necháme směs ještě **30 minut** v ledové lázni a občas ji promícháme. Po dalších **30 minutách** stání pevný produkt odsajeme na Büchnerově nálevce, promyjeme ethanolem a surový produkt sušíme ve vyhřívané vakuové sušárně. Ze surového produktu odebereme několik krystalů pro tenkovrstvou chromatografii, oddělíme **0,1 g** produktu pro [sloupcovou chromatografii](#) a asi **1 g** surového produktu rekrystalizujeme ze směsi isopropanol-toluen 1:1 (V/V) s užitím aktivního uhlí jako sorbentu.

Vlastnosti:

Teplota tání surového produktu je 190–198 °C. Teplota tání čistého produktu je 203–205 °C.

Doplňující otázky:

1. Proč provádíme kopulaci v alkalickém prostředí?
2. Do jaké skupiny reakcí byste kopulaci zařadili?
3. Proč musíme při přípravě diazoniové soli udržovat teplotu v rozmezí 0 až 5 °C?
4. Připravená azobarviva (4-methyl-2-(2-nitrofenylazo)fenol i 4-fenylazo-1-naftol) mohou existovat v několika tautomerních formách. Pokuste se nakreslit jejich struktury.

Dělení produktů reakce pomocí sloupcové chromatografie:

Produkty reakce budeme separovat na sloupci silikagelu s užitím toluenu jako mobilní fáze. Při provádění sloupcové chromatografie obvykle používáme množství silikagelu odpovídající přibližně třicetinasobku hmotnosti separované látky, v našem případě bude poměr vyšší. Chromatografickou kolonu budeme plnit suspenzí sorbentu v rozpuštědle, což je metoda obvykle užívaná pro silikagelové sloupce. Abychom dosáhli co nejlepší dělicí účinnosti, udržujeme naplněnou chromatografickou kolonu v dostatečné vzdálenosti od zdrojů tepla, také ji nevystavujeme přímému slunečnímu světlu.

- a) Na stojan upevníme ve svislé pozici plášť chromatografické kolony. Trubičku vedoucí ke kohoutu ucpeme smotkem vaty, vatu pečlivě upěchujeme dlouhou skleněnou tyčinkou tak, aby mezerami nemohly unikat pevné části náplně kolony. Zúženou část dna kolony nad vatovou ucpávkou pak vyplníme mořským pískem.
- b) Mořský písek na dně kolony převrstvíme asi 10 cm vysokým sloupcem mobilní fáze. Je potřeba postupovat opatrně, aby nedošlo k rozvíření mořského písku. Pokud vzniknou nerovnosti na povrchu mořského písku, je možné jej vyrovnat opatrným poklepáním na plášť kolony.
- c) Do kádinky o objemu 400 cm³ navážíme silikagel (23–24 g), silikagel smísíme s malým množstvím mobilní fáze a vzniklou suspenzi důkladně mícháme několik minut, až přestanou ze silikagelu unikat bublinky a silikagel je dobře smáčen mobilní fází. Suspenzi můžeme na několik minut ponořit do ultrazvukové lázně pro urychlení procesu.
- d) Přes širokou násypku vlijeme pomalu suspenzi silikagelu do kolony, je potřeba postupovat opatrně, aby nedošlo k rozvíření mořského písku na dně a silikagel v koloně sedimentoval rovnoměrně. Celou dobu přilévání suspenzi v kádince mícháme tyčinkou, aby nedošlo k jejímu usazení. Po vlití suspenze otevřeme kohout kolony a necháme mobilní fázi odcházet do čisté kádinky a sledujeme usazování silikagelu. Po usazení silikagelu by měla nad jeho sloupcem zůstat několikacentimetrová vrstva mobilní fáze. Na konec chromatografické kolony nasadíme redukci s pryžovým balonkem, stlačením balonku zvýšíme tlak nad sloupcem mobilní fáze, čímž se urychlí odtok mobilní fáze. Zavřeme kohout v okamžiku, kdy nad sloupcem silikagelu zbývají asi 2 cm mobilní fáze. **Při všech operacích dbáme o to, aby sloupec silikagelu nevyschnul a nedošlo tak ke znehodnocení naplněné kolony!** Na sloupec silikagelu položíme kolečko filtračního papíru a poté nasypeme asi půlcentimetrovou vrstvu mořského písku. Pokud s chromatografickou kolonou nepracujeme, uzavřeme ji zábrusovou zátkou, aby mobilní fáze nevysychala.
- e) Ve zkumavce rozpustíme 50–60 mg surového produktu v 0,5 cm³ mobilní fáze. Otevřeme kohout chromatografické kolony a necháme odtékat mobilní fázi tak dlouho, až vyschne mořský písek na sloupci silikagelu. **Pozor, nesmí dojít**

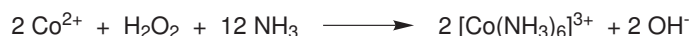
k vyschnutí samotného silikagelu! Roztok látky v mobilní fázi nanese rovnoměrně pomocí pipety na vrstvu mořského písku. Opět necháme odtéct takové množství mobilní fáze, až dojde k vyschnutí mořského písku. Mořský písek opatrně převrstvíme pomocí pipety malým množstvím mobilní fáze, otevřeme kohout a opět vypouštíme mobilní fázi do vyschnutí mořského písku. Postup opakujeme tak dlouho, až se mobilní fáze, kterou převrstvujeme písek, nebarví dělenou směsí barviv. V tomto okamžiku můžeme nad sloupec silikagelu nalít větší množství mobilní fáze a začít s chromatografickým dělením.

- f) Otevřeme kohout kolony a vycházející mobilní fázi zachycujeme do čisté kádinky. Pozorujeme pohyb barevných zón sloupcem kolony s proudem mobilní fáze. Díky tomu, že separované látky jsou barevné, můžeme se přesvědčit o nedokonalostech v plnění chromatografické kolony. Po dobrém naplnění by ve sloupci neměly zůstat kanálky, kterými by mohla kapalina proudit rychleji, či dokonce bublinky vzduchu. Mobilní fáze by měla proudit v celém průřezu sloupce stejně rychle. Když se první barevná zóna přiblíží k spodnímu konci kolony, začneme roztok vytékající k kolony jímat do očíslovaných zkumavek nebo malých kádinek. Velikost jednotlivých frakcí by měla být 10–15 cm³. V jímání pokračujeme tak dlouho, až je z kolony vymyt produkt reakce. Pravidelně sledujeme výšku hladiny mobilní fáze a mobilní fázi podle potřeby doplňujeme, aby nedošlo k vyschnutí sloupce silikagelu.
- g) Analyzujeme zachycené frakce pomocí tenkovrstvé chromatografie (TLC). Na jednu TLC destičku nanese vedle sebe jednotlivé frakce a pro srovnání také roztok surového produktu. Identifikujeme frakce obsahující pouze žádaný produkt, tyto frakce spojíme a roztok pečlivě odpaříme na rotační vakuové odparce v předem zvažované baňce.
- h) Stanovíme výtěžek čistého produktu a jeho teplotu tání. Provedeme také tenkovrstvou chromatografii, pomocí které srovnáme složení surového produktu, rekrystalizovaného produktu a produktu získaného z chromatografického dělení. Stanovíme také R_f hlavního produktu reakce. V protokolu poté výsledky okomentujeme!
- i) Po skončení chromatografického dělení necháme vytéct všechnu mobilní fázi z kolony, poté na vývod kolony nasadíme zátku s vyvrtaným otvorem a nasadíme na odsávací baňku. Baňku připojíme ke zdroji vakua a necháme sloupcem silikagelu procházet vzduch tak dlouho, až dojde k jeho vyschnutí. Poté silikagel vysypeme do nádoby na chemické odpady.
- j) Všechny odpadní roztoky obsahující toluen stejně jako toluen odpařený na rotační vakuové odparce lijeme do označených odpadních lahví!

7. Příprava koordinačních sloučenin trojmocného kobaltu

Reakce:

Kationty Co^{3+} vytvářejí nesmírně velkou skupinu koordinačních sloučenin, kterými jsou v drtivé většině případů oktaedrické nízkospinové komplexy s elektronovou konfigurací t_{2g}^6 . Tyto sloučeniny patří díky své vysoké stabilizační energii ligandového pole k tzv. kineticky inertním komplexům. Znamená to, že například u $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ nedochází k substituci ligandů ani po měsících v kyselém roztoku. Naopak $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ je příkladem kineticky labilního komplexu, ve vodě téměř okamžitě vytváří $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Při přípravě pentaammin koordinačních sloučenin Co^{3+} vycházíme zpravidla z kineticky labilního komplexu $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, který je snadno dostupný a stálý. K oxidaci Co^{2+} na Co^{3+} lze s výhodou použít H_2O_2 v amoniakálním prostředí. H_2O_2 se při reakci redukuje na OH^- a přítomnost amoniaku zaručuje, že vzniklý kationt Co^{3+} je stabilizován v hexaaminkobaltitým kationtu. (Kationt Co^{3+} není ve vodném prostředí stálý protože tvoří silně oxidačně působící kationty $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$).



Jeden ze šesti ligandů v oktaedrickém komplexním kationtu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ může být snadno substituován jiným ligandem a tuto skutečnost lze využít k přípravě nejrozmanitějších pentaaminkobaltitých sloučenin:

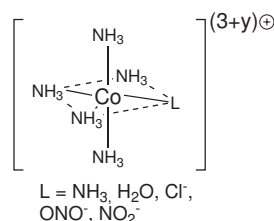


y znamená náboj ligandu, $y = 0$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$) nebo $y = -1$ ($\text{L} = \text{ONO}^-, \text{NO}_2^-, \text{Cl}^-$).

Chloridy pentaaminkobaltitých sloučenin typu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]\text{Cl}_x$ lze z vodných roztoků vysrážet nadbytkem HCl .

Barvy a triviální názvy $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]\text{Cl}_x$:

Sloučenina	Barva	Triviální název
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	zlatohnědá	luteosůl
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$	světle červená	roseosůl
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	fialová	purpureosůl
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$	lososově červená	izoxanthosůl
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$	skořicově oranžová	xanthosůl

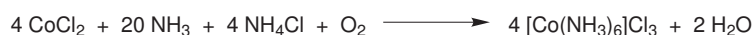


Chlorid hexaaminkobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Reakce:

Chlorid hexaaminkobaltitý byl prvním připraveným komplexem kobaltu a je to zároveň jedna z nejstarších koordinačních sloučenin. Byl objeven již v roce 1798.

Připravíme ho reakcí chloridu kobaltnatého s amoniakem za přítomnosti chloridu amonného za současné oxidace Co^{2+} na Co^{3+} vzdušným kyslíkem. Aby se při reakci zabránilo tvorbě chloridu pentaammin-chlorokobaltitého $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ přidává se k reakční směsi aktivní uhlí jako katalyzátor.



Postup:

Do promývací láhve nasypeme 6,00 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4,00 g NH_4Cl a rozpustíme v 15 cm³ vody. Dále přidáme 0,3 g aktivního uhlí a 15 cm³ koncentrovaného roztoku amoniaku. Promývací láhev s reakční směsí spojíme přes jinou promývací láhev (pojistka proti vniknutí vody z vývěvy do reakční směsi) s vodní vývěvou a reakční směsí prosáváme po dobu 30 minut mírný proud vzduchu. Proud vzduchu nesmí být příliš silný, aby nedocházelo ke strhávání amoniaku. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ se částečně vylučuje z reakční směsi. Po ukončení oxidace vyloučené krystaly spolu s aktivním uhlím odfiltrujeme na Büchnerově nálevce, filtrát vylijeme a odsávací baňku vypláchneme destilovanou vodou. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ na filtru rozpustíme postupným přidáváním asi 150 cm³ horkého 1% roztoku HCl: směs na filtru převrstvíme malým množstvím 1% roztoku HCl, vzniklý roztok odsajeme a tento postup opakujeme do rozpuštění komplexní soli. Pokud do filtrátu prošlo i aktivní uhlí, zfiltrujeme jej znovu přes hladký filtr. K čirému filtrátu přidáme 30 cm³ koncentrované, (35%) HCl a krystaly $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ vyloučené po ochlazení směsi na teplotu 1–2 °C odfiltrujeme na Büchnerově nálevce. Po promytí 20 cm³ ethylalkoholu vysušíme preparát při 100 °C.

Vlastnosti:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ je žlutohnědá krystalická látka, která je stálá na vzduchu a ve vodě rozpustná.

Doplňující otázky:

1. Definujte pojmy koordinační sloučenina, centrální atom, ligand, koordinační číslo.
2. Co to je spektrochemická řada ligandů.
3. Jaký vliv má centrální atom na energii rozštěpení oktaedrického pole?
4. Nakreslete energetický diagram d orbitalů pro $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ (nízkospinový) a $[\text{CrCl}_6]^{4-}$ (vysokospinový).
5. Který z komplexů $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ má větší stabilizační energii ligandového pole?

Chlorid pentaamin-chlorokobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Reakce:



Postup:

V Erlenmeyerově baňce (200–250 cm³) rozpustíme za míchání magnetickou míchačkou bez zahřívání 5,00 g NH₄Cl ve 30 cm³ koncentrovaného vodného roztoku amoniaku. Do vzniklého roztoku vneseme za stálého míchání postupně po malých dávkách 10,00 g CoCl₂·6H₂O. Do reakční směsi přikapeme z dělené pipety rychlostí 1–2 kapky/s celkem 8,0 cm³ 30% roztoku H₂O₂. Roztok peroxidu musíme přidávat pomalu a směs intenzivně míchat magnetickou míchačkou, jinak dojde k vykypění směsi ven z baňky. Jakmile směs přestane šumět, přidáme po kapkách a za stálého míchání (mícháme kroužením baňkou, **mimo magnetickou míchačku!**) celkem 30 cm³ koncentrovaného roztoku HCl. Reakční směs se při tom zahřeje. Mírným zahříváním na míchačce udržujeme reakční směs ještě 15 minut při teplotě 55–65 °C (kontrolujeme teploměrem) a mícháme. Po této době ochladíme směs na laboratorní teplotu, vyloučený produkt odfiltrujeme na fritě, promyjeme 2 × ledovou vodou a 1 × ethanolem (při odpojené vývěvě převrstvíme krystaly na fritě takovou vrstvou kapaliny, aby výška jejího sloupce byla přibližně rovna výšce filtračního koláče, směs rychle promícháme tyčinkou a vzniklý roztok ihned odsajeme). Preparát sušíme na vzduchu při laboratorní teplotě.

30% roztok H₂O₂ je silná žiravina. Nenasávejte do pipety ústy a nepotřísněte si pokožku!

Vlastnosti:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ je fialově červená krystalická látka, málo rozpustná ve vodě, nerozpustná v alkoholu.

Doplňující otázky:

1. Z daných údajů odvoďte strukturu a nakreslete strukturální vzorce následujících komplexních sloučenin:

Empirický vzorec látky	Barva	Počet molů iontů na 1 mol látky	Počet molů AgCl, které lze snadno vysrážet z 1 molu látky
CoCl ₃ ·6NH ₃	zlatohnědá	4	3
CoCl ₃ ·5NH ₃	fialová	3	2
CoCl ₃ ·4NH ₃	zelená	2	1
CoCl ₃ ·3NH ₃	zelená	0	0

2. Nakreslete a pojmenujte všechny isomery komplexů CoCl₃·4NH₃ a CoCl₃·3NH₃.

3. Co to je chelátový efekt?
4. Nakreslete vzorce a zjistěte, které atomy mohou použít ke koordinaci na centrální atom následující ligandy: ethylendiamin, 1,10-fenantrolin, 2,2'-bipyridin, šťavelan, octan, 18-crown-6 ether, acetylacetonát, terpyridin, glycinát.
5. Jakou metodou rozlišíte komplexy $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$?

Chlorid pentaamin-nitritokobaltitý, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$

Postup:

Ve Erlenmeyerově baňce o objemu 100 cm^3 s magnetickým míchadlem zahřejeme na magnetické míchačce 40 cm^3 10% vodného roztoku amoniaku na teplotu maximálně 70°C . Za míchání pomalu nasypeme $2,50\text{ g}$ rozetřeného $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ a směs dále zahříváme a mícháme asi 30 min do úplného rozpuštění na čirý tmavočervený roztok. Horký roztok přefiltrujeme na rychlofiltrační nálevce během 1 minuty do kádinky. Vzniklý roztok ochladíme na 10°C a pak do něho pomalu po kapkách přidáváme roztok HCl (2 mol dm^{-3}) až do neutrální reakce (asi $40\text{--}50\text{ cm}^3$ roztoku HCl o koncentraci 2 mol dm^{-3}). Teplotu udržujeme stále na 10°C a pH kontrolujeme univerzálním indikátorovým papírkem. K roztoku přidáme rozetřené $2,50\text{ g}$ NaNO_2 a přilijeme pomalu $2,5\text{ cm}^3$ roztoku HCl o koncentraci 6 mol dm^{-3} . Směs necháme stát v ledové lázni 30–45 minut, vyloučený $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ odfiltrujeme na fritě, promyjeme 10 cm^3 ledové vody a 15 cm^3 ethanolu a vysušíme na vzduchu při laboratorní teplotě nebo ve vakuové sušárně. Zvážíme získaný produkt a vypočítáme výtěžek reakce.

Vlastnosti:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ je lososově červená krystalická látka, málo rozpustná ve vodě. Ve vodném roztoku i v pevném stavu se postupně mění na $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, což je stabilnější vazebný izomer.

Chlorid pentaamin-nitrokobaltitý, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$

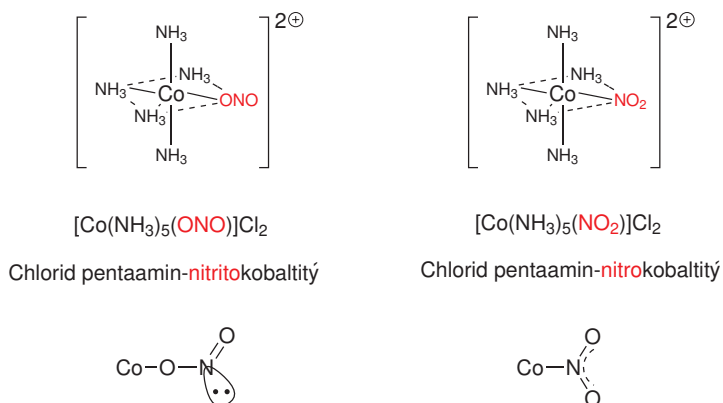
Postup:

Rozpustíme $1,00\text{ g}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ v malé kádince v 10 cm^3 horké vody a ve 2 cm^3 koncentrovaného roztoku amoniaku. Vzniklý roztok ochladíme ve směsi voda + led, přidáme k němu 10 cm^3 koncentrovaného roztoku HCl a necháme stát v chladicí lázni dokud se nevyloučí $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$. Vyloučené krystaly odfiltrujeme na malé fritě, promyjeme 10 cm^3 vychlazeného ethylalkoholu a vysušíme na vzduchu při laboratorní teplotě. Zvážíme získaný produkt a vypočítáme výtěžek reakce.

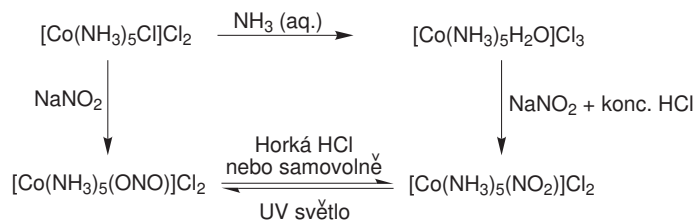
Vlastnosti:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ je skořicově oranžová krystalická látka. Její rozpustnost ve vodě je čtyřikrát větší než rozpustnost $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$.

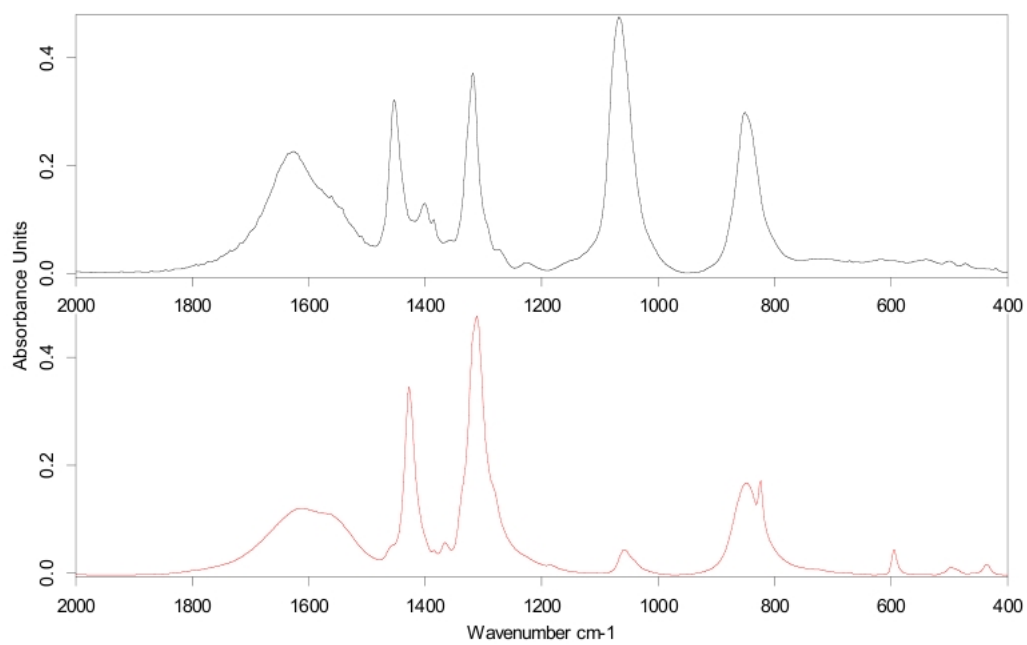
Vazebná izomerie je velmi dobře demonstrována na dvojici izomerů s ligandem NO_2^- , který může použít k donor-akceptorové vazbě na centrální atom kobaltu buď atom kyslíku nebo atom dusíku:



Oba izomery – chlorid pentaamin-nitritokobaltitý a chlorid pentaamin-nitrokobaltitý – lze připravit podle následujících rovnic:



Izomery můžeme rozlišit pomocí infračervené spektroskopie. Následující obrázek ukazuje infračervená spektra $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ (horní) a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ (dolní).

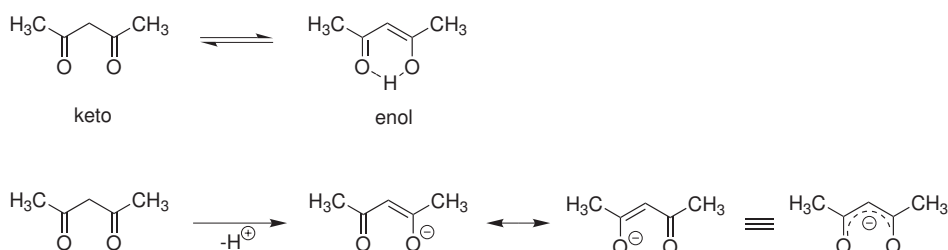


8. Příprava acetylacetonátových komplexů kovů

V této úloze si každý posluchač vybere ze šesti uvedených acetylacetonátových komplexů – $[M(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_n]$, $M = \text{Cr, Fe, Co, Cu, Mn, Al}$, $n = 2, 3$ – dva různé a provede jejich syntézu. Jeden z produktů rekrystalizuje a stanoví jeho teplotu tání. Na závěr provede pracovní dvojice chromatografii čtyř různých připravených komplexů a jejich směsi a srovná je s dodanými standardy.

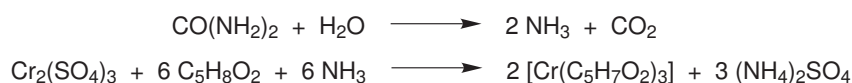
Reakce:

Acetylaceton (pentan-2,4-dion) je typický β -diketon, ve kterém existuje tautomerní rovnováha mezi diketo a enol formou. Enolová forma se ionizuje ve vodném roztoku jako slabá kyselina ($\text{pK}_A = 8,84$) a její anion může fungovat jako ligand a tvořit komplexy s celou řadou kovů. Acetylacetonát se obvykle váže ke kovu oběma kyslíkovými atomy a vytváří chelátové komplexy se šestičlennými planárními kruhy MO_2C_3 . Tyto kruhy obsahují šest π -elektronů a mohou být považovány za slabě aromatické. Koordinační okolí kovu v komplexech $[M(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ je oktaedrické, pro $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ je čtvercově planární.



Tvorba takových chelátových kruhů neobyčejně zvyšuje stabilitu komplexů, což lze doložit jak vysokými hodnotami konstant stability, tak i výraznou teplotní stabilitou molekul, projevující se zejména u neutrálních komplexů $\text{M}^{\text{II}}(\text{acac})_2$ a $\text{M}^{\text{III}}(\text{acac})_3$. Komplex $\text{Cr}(\text{acac})_3$ lze např. bez rozkladu destilovat při teplotě 340°C , při déle trvajícím zahřívání nad 250°C se však projevují známky termického rozkladu.

Reakcí roztoků solí kovů, případně suspenze čerstvě vysráženého hydrátu oxidu kovu s nadbytkem acetylacetonu vznikají acetylacetonátové komplexy. Vysokého výtěžku je možné dosáhnout reakcí roztoků solí s acetylacetonem za přítomnosti močoviny (komplexy Al, Cr). Pomalou hydrolýzou močoviny za zvýšené teploty vzniká amoniak, který neutralizuje při reakci uvolňovanou kyselinu. Další možností, jak vázat vznikající kyselinu, je použití octanu sodného (komplexy Fe, Cu, Mn). Nutnosti neutralizovat vznikající kyselinu se vyhneme použitím uhličitanu daného kovu (komplex Co). Pokud z nějakého důvodu vycházíme ze soli kovu v nižším oxidačním stupni, použijeme k jeho oxidaci vhodné oxidační činidlo, např. H_2O_2 nebo KMnO_4 .



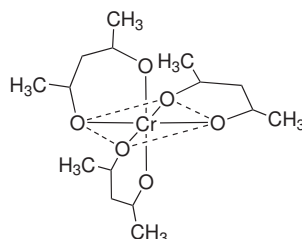
Izolace komplexů $M(\text{acac})_n$ z reakčních směsí je většinou založena na jejich nízké rozpustnosti ve vodě. Jsou-li ostatní složky reakční směsi rozpuštěny, postačí produkt odfiltrovat. V opačném případě lze použít extrakci chloroformem. Surový preparát lze přechistit rekrystalizací z ethanolu, diethyletheru, chloroformu, či benzenu anebo vakuovou sublimací.

Oktaedrické komplexy typu $M(\text{aa})_3$, vytváří optické antipody, při preparaci však pochopitelně získáme racemáty. Vzhledem k okolnosti, že se jedná o neutrální molekuly a nikoliv o ionty, nelze k rozdělení racemátů využít tvorby diastereomerů. Částečného rozdělení obou enantiomerů bylo dosaženo např. kapalinovou chromatografií na kolonách s opticky aktivní náplní (d-laktosa, kyselina d-vinná, či d-SiO₂).

Postup:

1. Komplex chromitý

Navážíme 5 mmol chromité soli (k dispozici jsou $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) a rozpustíme ji v zábrusové baňce o objemu 250 cm³ ve 100 cm³ vody, k roztoku přidáme 10,0 g močoviny a 3,1 cm³ acetylacetonu. Reakční směs mírně zahříváme topným hnízdem pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny. Po ochlazení směsi vyloučený $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ odfiltrujeme na fritě, promyjeme 3 × 30 cm³ vody a pak prosáváme vzduch po dobu 15 minut. Produkt sušíme 30 minut v sušárně při 110 °C.



Rekrystalizace:

Navážíme 0,5 g surového produktu do Erlenmeyerovy baňky o objemu 100 cm³ a přidáme 50 cm³ cyklohexanu. Do baňky vložíme magnetické teflonové míchadlo, hrdlo baňky uzavřeme malou nálevkou (má funkci chladiče) a zahříváme za míchání k varu na magnetické míchačce po dobu 5 minut. Baňku sejmeme z míchačky, suspenzi necháme usadit a roztok dekantujeme do suché Erlenmeyerovy baňky (100 cm³) obsahující 5 cm³ horkého cyklohexanu. Roztok zahřejeme k varu a následně ochladíme ledem ke krystalizaci. Tmavě červené jehličkovité krystalky odfiltrujeme na fritě a vysušíme prosáváním vzduchu po dobu 15 minut. V zatavené kapiláře stanovíme na bodotávku teplotu tání rekrystalovaného komplexu.

Vlastnosti:

Tris(acetylacetonato)chromitý komplex tvoří červenofialové krystaly, málo rozpustné ve vodě, rozpustné ve většině organických rozpouštědel. Termicky je velmi stabilní, za

sníženého tlaku při vyšší teplotě bez rozkladu sublimuje. Tato sloučenina je příkladem tzv. chelátových komplexů, tomto případě jsou na atom chromu vázány přes kyslíkové atomy tři dvojjvazné ligandy $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$.

2. Komplex železitý

Navážíme 12 mmol železité soli ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a rozpustíme v 25 cm^3 vody v Erlenmeyerově baňce (250 cm^3). Roztok mícháme magnetickým míchadlem a přidáváme pomalu po kapkách (po dobu 15 minut) 3,80 g acetylacetonu v 10 cm^3 methanolu. Roztok se zbarví temně červeně. Dále přidáme po kapkách během 5 minut roztok 5,14 g octanu sodného v 15 cm^3 vody. Začne se vylučovat světle červená sraženina. Reakční roztok stále mícháme, zahřejeme na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a udržujeme při této teplotě po dobu 15 minut. Poté ho ochladíme ve studené vodě a pak v ledové lázni po dobu 15 minut. Vyloučenou červenou látku odfiltrujeme na fritě, promyjeme $3 \times 10 \text{ cm}^3$ ledové vody a vysušíme prosáváním vzduchu po dobu 15 minut a dále 30 minut v sušárně při $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rekrystalizace:

Navážíme 0,2 g surového produktu do Erlenmeyerovy baňky (25 cm^3) a přidáme 3 cm^3 vody. Zahřejeme a přidáváme po kapkách methanol, až se všechna tuhá látka právě rozpustí. Ochladíme v proudu studené vody a pak 30 minut v ledové lázni. Produkt odfiltrujeme a sušíme na fritě prosáváním vzduchu po dobu 15 minut a dále 30 minut na hodinovém sklíčku v sušárně při $110 \text{ }^\circ\text{C}$. V zatavené kapiláře stanovíme na bodotávku teplotu tání rekrystalovaného komplexu.

3. Komplex kobaltitý

Navážíme 2,50 g CoCO_3 do Erlenmeyerovy baňky (100 cm^3) a přidáme 20 cm^3 acetylacetonu. Hrdlo baňky zakryjeme malým hodinovým sklíčkem a reakční směs zahřejeme asi na $90 \text{ }^\circ\text{C}$ a mícháme magnetickým míchadlem. Po kapkách přidáváme 50 cm^3 6% roztoku H_2O_2 po dobu 30 minut. Mícháme dalších 15 minut. Nyní ochladíme reakční směs pod proudem studené vody a pak v ledové lázni po dobu 30 minut. Vyloučené tmavě zelené krystaly odfiltrujeme a vysušíme na fritě prosáváním vzduchu po dobu 15 minut a dále 30 minut v sušárně při $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rekrystalizace:

Do 10 cm^3 toluenu přidáme 0,3 g surového produktu a zahřejeme asi 5 minut na horké vodní lázni. Zbytek nerozpuštěné látky necháme usadit a dekantujeme tmavý roztok přes malou nálevku s kouskem vaty do baňky o objemu 100 cm^3 . Roztok znovu zahřejeme na vodní lázni a přidáme 20 cm^3 petroletheru. Ochladíme ve studené vodě a pak 15 minut v ledové lázni. Produkt odfiltrujeme a promyjeme 50 cm^3 studeného petroletheru. Sušíme na fritě prosáváním vzduchu po dobu 15 minut. V zatavené kapiláře stanovíme na bodotávku teplotu tání rekrystalovaného komplexu.

4. Komplex měďnatý

Navážíme 25 mmol měďnaté soli (k dispozici jsou $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), rozpustíme ji v zábrusové baňce o objemu 250 cm^3 ve 25 cm^3 vody a mícháme mag-

netickým míchadlem. K tomuto roztoku přidáme po kapkách 6 cm³ acetylacetonu v 10 cm³ methanolu během 20 minut. Začne se tvořit modrá sraženina. Dále přidáme během 5 minut roztok 6,8 g octanu sodného v 15 cm³ vody. Reakční směs mícháme a zahřejeme na asi 80 °C a udržujeme na této teplotě po dobu 15 minut. Ochladíme pod proudem studené vody a pak v ledové lázni po dobu 5 minut. Vyloučenou šedomodrou látku odfiltrujeme, promyjeme 100 cm³ ledové vody v malých dávkách. Vysušíme na fritě prosáváním vzduchu po dobu 15 minut a dále 30 minut v sušárně při 110 °C.

Rekrystalizace:

Navážíme 0,2 g surového produktu do Erlenmeyerovy baňky (100 cm³) a přidáme 25 cm³ methanolu a varné kamínky. Hrdlo baňky uzavřeme malou nálevkou. Zahřejeme k varu po dobu 5 minut. Dekantujeme modrý roztok od nerozpuštěných zbytků do baňky (100 cm³) s 5 cm³ horkého methanolu. Ochladíme v proudu studené vody a pak 5 minut v ledové lázni. Šedomodré jehličkovité krystalky odfiltrujeme, promyjeme malým množstvím studeného methanolu a sušíme na fritě prosáváním vzduchu po dobu 15 minut. V zatavené kapiláře stanovíme na bodotávku teplotu tání rekrystalovaného komplexu.

5. Komplex manganitý

Navážíme 2,60 g MnCl₂·4H₂O a rozpustíme spolu s 6,8 g octanu sodného ve 100 cm³ vody v Erlenmeyerově baňce o objemu 250 cm³. Mícháme magnetickým míchadlem a přidáme 12 cm³ acetylacetonu. Do této směsi přidáme během 15 minut po kapkách roztok 0,56 g KMnO₄ v 25 cm³ vody (KMnO₄ musí být dokonale rozpuštěn!), pomalu se vylučuje hnědá sraženina. Po skončení přidavku KMnO₄ mícháme dalších 10 minut, a pak přidáme roztok 6,3 g octanu sodného v 25 cm³ vody. Zahřejeme na 65 °C (ne více!) a udržujeme na této teplotě po dobu 15 minut. Ochladíme pod proudem studené vody a pak v ledové lázni po dobu 5 minut. Vyloučenou černohnědou látku odfiltrujeme, promyjeme 50 cm³ ledové vody v malých dávkách. Vysušíme na fritě prosáváním vzduchu po dobu 15 minut a dále 30 minut v sušárně při 110 °C.

Rekrystalizace:

K 0,2 g surového produktu v Erlenmeyerově baňce (100 cm³) přidáme 12 cm³ cyklohexanu a hrdlo baňky uzavřeme malou nálevkou. Zahřejeme na vodní lázni k varu a udržujeme var 1 minutu. Necháme usadit nerozpuštěný zbytek a opatrně dekantujeme do Erlenmeyerovy baňky o objemu 100 cm³. Roztok znovu zahříváme asi 1 minutu a přidáme 40 cm³ petroletheru. Ochladíme pomalu na teplotu laboratoře a pak v ledové lázni po dobu 15 minut. Vyloučené černé lesklé jehličkovité krystalky odfiltrujeme a promyjeme 10 cm³ studeného petroletheru v malých dávkách. Vysušíme na fritě prosáváním vzduchu po dobu 15 minut. V zatavené kapiláře stanovíme na bodotávku teplotu tání rekrystalovaného komplexu.

6. Komplex hlinitý

Navážíme 2,4 mmol hlinité soli (k mání jsou Al₂(SO₄)₃·16H₂O a KAl(SO₄)₂·12H₂O) rozpustíme v zábrusové baňce o objemu 250 cm³ ve 100 cm³ vody, k roztoku přidáme

10,0 g močoviny a 3,1 cm³ acetylacetonu. Reakční směs mírně zahříváme topným hnízdem pod zpětným chladičem po dobu 1,5 hodiny. Po ochlazení směsi vyloučený bílý [Al(C₅H₇O₂)₃] odfiltrujeme na fritě, promyjeme 3 × 30 cm³ vody a pak prosáváme vzduch pomocí vodní vývěvy po dobu 15 minut. Produkt dále sušíme 30 minut v sušárně při 110 °C.

Rekrystalizace:

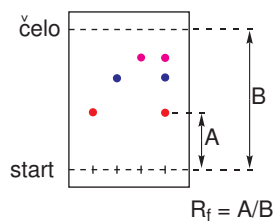
Navážíme 0,5 g surového produktu do Erlenmeyerovy baňky o objemu 100 cm³ a přidáme 50 cm³ cyklohexanu. Do baňky vložíme magnetické teflonové míchadlo, hrdlo baňky uzavřeme malou nálevkou (má funkci chladiče) a zahříváme za míchání k varu na magnetické míchačce po dobu 5 minut. Baňku sejmeme z míchačky, suspenzi necháme usadit a roztok dekantujeme do suché Erlenmeyerovy baňky (100 cm³) obsahující 5 cm³ horkého cyklohexanu. Roztok zahřejeme k varu a následně ochladíme ledem ke krystalizaci. Bílé jehličkovité krystalky odfiltrujeme a vysušíme na fritě prosáváním vzduchu po dobu 15 minut. V zatavené kapiláře stanovíme na bodotávku teplotu tání připraveného komplexu.

Tenkovrstvá chromatografie (TLC):

TLC je velmi užitečná metoda pro určení počtu složek ve směsi nebo k určení čistoty látky. Ve směsích látek je také možné identifikovat jednotlivé složky srovnáním se známými látkami. Stacionární fáze je obvykle silikagel (SiO₂) nebo alumina (Al₂O₃) nanesená v tenké rovnoměrné vrstvě na podložce ze skla nebo hliníkového plechu. Některé druhy desek jsou impregnovány fluorescenčním barvivem, které umožňuje identifikaci skvrn bezbarvých sloučenin po osvětlení vyvinutého chromatogramu ultrafialovým světlem. Mobilní fáze je obvykle organické rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel o vhodné polaritě.

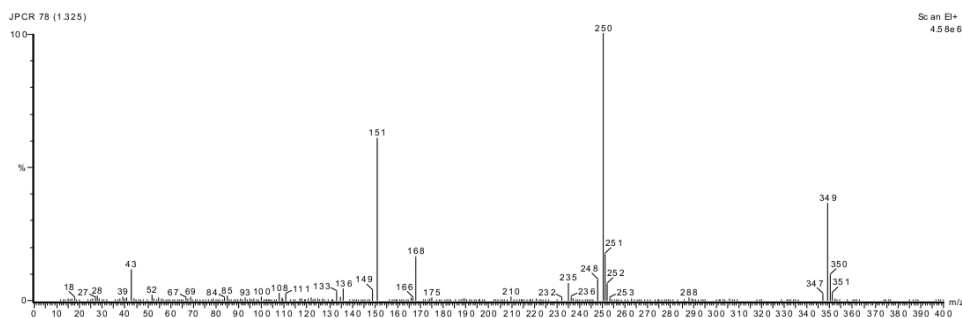
Chromatografii provedeme na tenké vrstvě silikagelu. Z destičky Silufolu (hliníková folie s vrstvou silikagelu + pojídlo škrob) vystříhneme proužek 5 × 10 cm. Obvyčnou tužkou vyznačíme asi 1,5 cm od okraje linii startu (nepoškodit vrstvu silikagelu – na tužku netlačte!) a na ní 4 startovní body. Na 3 dráhy chromatogramu nanese pomocí tenkých kapilár (vnitřní průměr kapiláry asi 0,3 mm) nasycené roztoky komplexů v 0,5 cm³ CH₂Cl₂, které jsme si připravili na kapkovací destičce: Cr jednu kapku, Co 3 kapky, Cu 5 kapek. Na zbývající dráhu nanese směs komplexů, postupně kapkujeme odpovídající počet kapek jednotlivých roztoků. Další kapku roztoku nanášíme na chromatogram vždy až po zaschnutí předchozí skvrny. Průměr skvrny by neměl být větší než 3 mm. Do chromatografické nádoby nalijeme vyvíjecí směs obsahující CH₂Cl₂ a 1 % (V/V) methanolu. Destičku Silufolu s nanesenými vzorky postavíme do komory s vyvíjecím činidlem (místo startu nesmí být pod hladinou rozpouštědla), opřeme ji o stěnu nádoby a nádobu přikryjeme víkem. Vyvíjení chromatogramu necháme probíhat tak dlouho, dokud čelo rozpouštědla nevystoupí asi 1 cm od horního okraje destičky. Po vyjmutí chromatogramu z nádoby označíme ihned tužkou polohu čela rozpouštědla. Destičku necháme na vzduchu oschnout. Uveďte do tabulky hodnoty retenčních faktorů (R_f) všech na chromatogramu se vy-

skytujících skvrn. Hodnota R_f je vzdálenost středu skvrny určité látky od startu dělená vzdáleností čela rozpouštědla od startu.

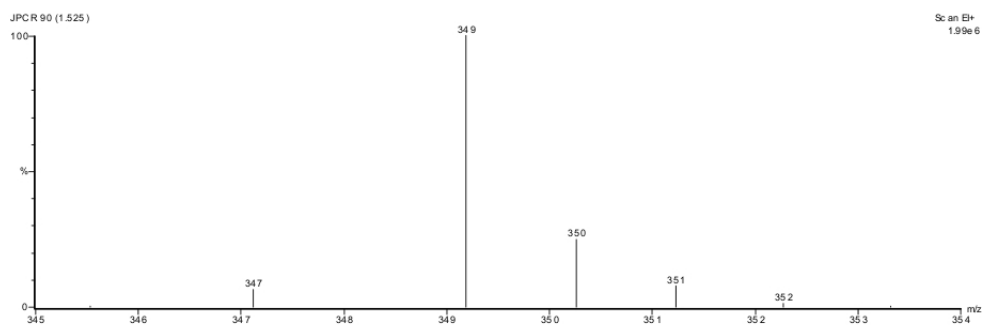


Doplňující otázky:

1. Na obrázku je hmotnostní spektrum komplexu $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$. Vysvětlete proč se molekulární ion objevuje jako skupina signálů s hodnotami m/z 347, 349, 350 a 351 a intenzity těchto signálů jsou v poměru 2 : 42 : 5 : 1.



Detail molekulového iontu:



Předpovězte počet signálů a jejich přibližné intenzity pro molekulové ionty acetylacetonátových komplexů: $[\text{M}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Fe}$ a $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$.

2. Výsledky elementární analýzy pro železitý komplex jsou: Fe 15,8 %, C 51,0 %, H 6,0 %. Ověřte, zda tyto výsledky odpovídají předpokládanému vzorci.

9. Příprava hexahydrátu chloridu kobaltnatého

Reakce:

Základy koordinační chemie přechodných kovů byly položeny na přelomu 19. a 20. století švýcarským chemikem Alfredem Wernerem. Za svoji práci, která vedla k vybudování moderní teorie komplexních sloučenin, byl v roce 1913 oceněn Nobelovou cenou. Jednou kategorií sloučenin, kterou Werner studoval, byly komplexy kobaltu. Jako výchozí látka pro přípravu některých z těchto komplexů slouží hexahydrát chloridu kobaltnatého. Lze jej připravit např. reakcí uhličitanu kobaltnatého nebo zásaditých uhličitanů kobaltnatých s roztokem kyseliny chlorovodíkové:

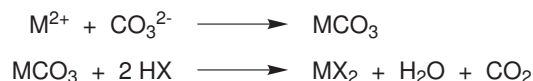


Zásaditý uhličitan kobaltnatý připravíme srážením roztoků kobaltnatých solí roztoky uhličitanů alkalických kovů, například:



Složení zásaditých uhličitanů kobaltnatých značně závisí na způsobu přípravy, což pro náš účel není na závadu, protože získaný zásaditý uhličitan kobaltnatý nebudeme izolovat, ale použijeme jej ihned pro přípravu $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (čistý CoCO_3 lze připravit reakcí roztoků kobaltnatých solí s CO_2).

Zvolená metoda přípravy $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ z dusičnanu kobaltnatého *via* uhličitan představuje velmi **obecný** a široce využívaný postup **převádění jedné rozpustné soli v druhou**. Je použitelný u všech kovů, které tvoří nerozpustný uhličitan (lhostejno, zda normální nebo zásaditý), jenž lze opakovaným promytím vodou snadno zbavit všech rozpustných sloučenin a poté rozpustit v libovolné kyselině. Zahuštěním roztoku a následnou krystalizací pak získáme požadovanou novou sůl.



Obdobně by bylo u řady kovů možné vysrážet místo uhličitanu nerozpustný hydroxid. Zpravidla však hydroxidy vznikají v podobě gelů, které nelze dost dobře promývat ani filtrovat a proto raději volíme cestu přes uhličitan. Kromě toho by v případě Co(OH)_2 docházelo k oxidaci vzdušným kyslíkem na $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – podobně jako je tomu u Fe(OH)_2 .

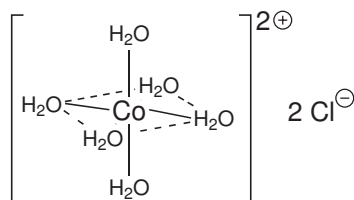
Postup:

V kádince (800 cm³) rozpustíme ve 200 cm³ vody 25,0 g $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, roztok zahřejeme k varu a za horka ho srážíme horkým roztokem vypočítaného množství

Na_2CO_3 ve 100 cm^3 vody. Vyloučenou fialovou sraženinu zásaditého uhličitanu kobaltnatého krátce povaříme v matečném roztoku, pak ji necháme usadit a roztok nad ní opatrně odlijeme. Sraženinu pak promícháme se 200 cm^3 vody a znovu provedeme dekantaci. Nakonec sraženinu odfiltrujeme na Büchnerově nálevce a na nálevce ji několikrát promyjeme vodou. Sraženinu vyklopíme vyfouknutím do kádinky o objemu 800 cm^3 a pomocí pinzety a špachtličky odstraníme filtrační papír.

Ještě vlhkou sraženinu $\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rozpouštíme v 10% roztoku HCl. Potřebné množství HCl vypočítáme za předpokladu, že reakce poskytuje 100% výtěžek $\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a pro vlastní reakci vezmeme jen 90 % vypočítaného množství roztoku HCl. Část $\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ musí po reakci s HCl zůstat **nerozpuštěna** proto, aby ve vzniklém roztoku CoCl_2 nebyl nadbytek HCl. Po skončení reakci směs prefiltrujeme a filtrát zahustíme na pískové lázni ke krystalizaci. Vzhledem k vysoké rozpustnosti $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve vodě ($1430 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 100 g vody při 100°C) je nutné roztok odpařit takřka do sucha, přičemž dochází částečně k dehydrataci $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a ke vzniku modře zbarveného $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$. Při ochlazování zahuštěného roztoku se snažíme tyčinkou nebo špachtlí odloupnout vznikající pevný $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ od stěn kádinky. Získaný preparát necháme stát při laboratorní teplotě v otevřené nádobce do příštího cvičení. Modrý a silně hygroskopický $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ se pohlcením vzdušné vlhkosti přemění na červený $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Část produktu připraveného v této úloze (6,0 g) použijeme v dalším praktiku na přípravu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, dalších 10,0 g použijeme na přípravu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.



Vlastnosti:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tvoří červené krystaly, které se velmi dobře rozpouštějí ve vodě a v alkoholech. Na vzduchu je $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stálý. Tuto sůl bychom měli správně formulovat jako $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. V soustavě $\text{CoCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ existují v teplotním rozmezí $0\text{--}100^\circ\text{C}$ tři krystalické hydráty: pod 48°C krystaluje $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (růžový), mezi $48\text{--}57^\circ\text{C}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (modročervený) a nad 57°C se vylučuje $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tmavě modrofialový). Není tedy správné hovořit o rozpustnosti $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ při 100°C , neboť při této teplotě hexahydrát neexistuje. Nasycený roztok obsahuje 30,3 % při 0°C , 44,6 % při $47,5^\circ\text{C}$ a 51,48 % CoCl_2 při 99°C . Vodný roztok CoCl_2 je v oblasti teplotní stability $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ růžový a obsahuje oktaedrický kationt $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, jenž je v rovnováze s menším množstvím tetraedrického $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Strukturální analýza krystalického $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ukázala, že skutečná struktura odpovídá vzorci *trans*- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Při zahřívání se vodné roztoky CoCl_2 barví podle koncentrace fialově až modře, což nasvědčuje postupnému přechodu z oktaedrického k tetraedrickému uspořádání.



Přechodu lze dosáhnout rovněž přidávkem látek odnímajících vodu, například CaCl_2 . Růžový roztok zprvu zčervená a působením dalšího CaCl_2 nakonec zmodrá, poněvadž se tvoří tetraedrické anionty tetrachlorokobaltnatanové:



Jiné možnosti přípravy:

- Dusičnan kobaltnatý by bylo možné převést na chlorid rovněž pomocí iontoměniče. Na katexu v H^+ -cyklu lze zachytit Co^{2+} , jenž bychom poté vymyli roztokem kyseliny chlorovodíkové. Nevýhodou je zde zejména omezená kapacita katexu, takže zpracování větších množství Co^{II} -solí by vyžadovalo buď velké množství katexu nebo vícenásobné opakování postupu na malé koloně. Prvá varianta by byla náročná finančně, druhá časově.
- Příprava hexahydrátu z bezvodé soli by byla nelogická, poněvadž bezvodý CoCl_2 se připravuje buď poměrně obtížnou dehydratací hydrátů CoCl_2 nebo přímou chlorací kovového kobaltu, popřípadě Co_2O_3 , při teplotách nad 250°C . Dehydrataci je třeba opatrně provádět ve vakuu, poněvadž v důsledku pyrohydrolyzy se mohou tvořit rovněž chlorid-oxidy Co^{II} . Proto je lépe provádět ji při 130°C v proudu suchého HCl anebo rozložit hydrátovou vodu reakcí s thionylchloridem:



Bezvodý CoCl_2 je světlemodrý a lze jej přechistit sublimací ve vakuu při 600°C .

Doplňující otázky:

- Nakreslete energetický diagram d orbitalů v komplexu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.
- Vysvětlete na základě energetických diagramů rozdíl v barvě následujících komplexů: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (červený), $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (modrý), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ (modrý).
- Co to je stabilizační energie ligandového pole?

10. Příprava chlorečnanu draselného

Reakce:

Při zavádění plynného chloru do chladného roztoku KOH nebo jiného alkalického hydroxidu dochází k disproportionaci chloru na chlorid a chlornan.



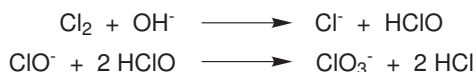
Analogicky chlor reaguje i s roztoky uhličitanů. Za teploty vyšší než 70 °C však roztoky chlornanů rychle dále disproportionují na chlorid a chlorečnan.



Proto při reakci chloru s horkými roztoky hydroxidů nebo uhličitanů alkalických kovů, či kovů alkalických zemin, vznikají přímo chlorečnany.



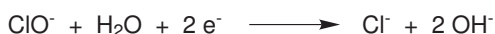
Poněvadž při uvedeném postupu vzniká chlorečnan pouze z 1/6 výchozího množství chloru, jsou moderní průmyslové postupy založeny na elektrolýze roztoků chloridů v elektrolyzérech bez diafragmy. Na anodě uvolňovaný Cl_2 přitom reaguje s hydroxidovými anionty vznikajícími v prostoru katody a pH reakční směsi je plynule upravováno na hodnotu 6,0 až 6,5, což odpovídá molárnímu poměru $\text{HClO} : \text{NaClO} = 2:1$. V tomto roztoku pak probíhá převážně chemická oxidace chlornanu na chlorečnan.



Nejvýznamnější boční reakcí v tomto procesu je anodická oxidace chlornanu na chlorečnan, kterou lze přibližně vystihnout sumární rovnicí:

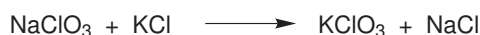


V důsledku současné produkce kyslíku však dochází ke zbytečným ztrátám elektrického proudu a proto tuto reakci vhodnou volbou technologických parametrů (teplota, pH, rychlost průtoku elektrolytu) potlačujeme. Druhou vedlejší reakci představuje redukce chlornanu na katodě:



Lze ji však do značné míry omezit přidavkem CrO_4^{2-} do elektrolytu. Katoda se pak potáhne vrstvou hydratovaného oxidu chromitého, který brání difúzi iontů ClO^- k jejímu povrchu.

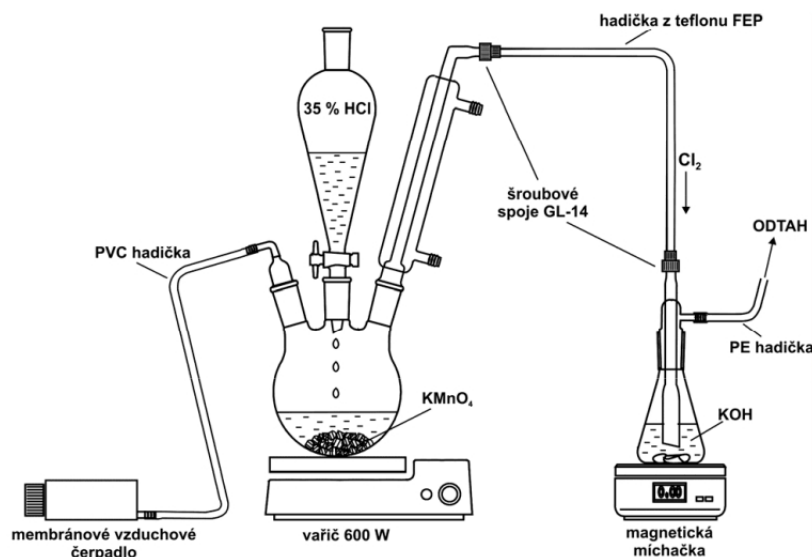
Průmyslově se takto vyrábí téměř výhradně NaClO_3 , z něhož lze získat KClO_3 konverzí s chloridem draselným.



Pro přípravu chlorečnanů jiných kovů je buď možné využít podvojnou záměnu mezi ve vodě rozpustným $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ a příslušným síranem nebo lze reakci $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ se zředěnou kyselinou sírovou připravit vodný roztok kyseliny chlorečné (max. koncentrace 30–40 %) a v něm rozpustit vhodný uhličitan nebo hydroxid.

Postup:

Chlorečnan draselný připravíme reakcí chloru s roztokem hydroxidu draselného v [aparatuře](#) uvedené na následujícím obrázku. Ve varné baňce o objemu 250 cm³ se zábrusem nejprve rozpustíme 30 g KOH v 50 cm³ vody, do roztoku vložíme tyčinkové teflonové míchadlo a baňku uchytneme do držáku ve výši cca 1 mm nad magnetickou míchačkou, kterou chráníme navlečeným PE sáčkem před potřísněním reakčním roztokem. Zaváděcí skleněnou trubicí spojíme pomocí trubičky z teflonu FEP, opatřené na obou koncích [integrálními fitinkami pro šroubové spoje GL-14](#), s horním koncem zpětného chladiče, nasazeného na baňku pro vyvíjení chloru. Není-li FEP trubička s integrálními fitinkami k dispozici, nahradíme ji FEP trubičkou s navlečenými krátkými hadičkami z PVC na obou koncích.



Potřebný chlor připravíme reakcí koncentrované kyseliny chlorovodíkové s manganistanem draselným a do roztoku KOH bude chlor unášen slabým proudem vzduchu

z membránového vzduchového čerpadla, připojeného k vyvíjecí baňce. Do trojhrdlé baňky (250 cm^3) navážíme $18,5\text{ g}$ práškového KMnO_4 a dělicí nálevku naplníme 82 cm^3 35% HCl . Trubičku bočního hrdla baňky, kterou budeme do aparatury zavádět vzduch, uzavřeme zaslepeným kouskem PVC hadičky a do baňky napustíme tolik kyseliny, aby byl smáčen veškerý manganistan. Poté zapojíme vzduchové čerpadlo, připojíme ho na boční hrdlo baňky a reakční směs začneme opatrně zahřívat vařičem. Až dosáhneme zřetelného vývoje chloru, začneme pomalu přikapávat zbývající HCl . Rychlost přidávání kyseliny přitom regulujeme tak, aby se veškerý vyvinutý Cl_2 stačil pohltit v míchaném roztoku hydroxidu, který se uvolněným reakčním teplem postupně ohřeje až na $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$.

Reakce je ukončena, jestliže vzniklý roztok reaguje neutrálně. Proto po spotřebování cca 90% nasazené HCl v pravidelných intervalech ověřujeme reakci roztoku univerzálním indikátorovým papírkem. Zbarvení papírku je přitom nutné vyhodnotit okamžitě po nanesení kapky roztoku, poněvadž chlornan i chlor barvivo indikátoru rychle rozrušují.

Je-li reakce skončena, vypneme vařič, odpojíme vzduchové čerpadlo od aparatury a boční hrdlo baňky uzavřeme skleněnou zábrusovou zátkou. K reakční směsi přidáme 20 cm^3 vody a roztok po dobu 5 minut zahříváme na teplotu $100\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ abychom veškerý chlornan převedli na chlorečnan. Poté roztok přelijeme do kádinky o objemu 150 cm^3 , ponecháme zchladnout na teplotu laboratoře a nakonec, za stálého míchání, ochladíme ledovou lázní na teplotu $1\text{--}2\text{ }^\circ\text{C}$. Po 10 minutách stání vyloučené krystalky rychle odsajeme na vychlazené fritě S2, vymačkáme z nich matečný roztok a vysušíme je při $115\text{ }^\circ\text{C}$. Zjistíme výtěžek surového produktu (směs KClO_3 a KCl) a porovnáme s vypočítaným množstvím s uvážením rozpustnosti obou solí a celkového množství vody v reakci.

Po zjištění výtěžku surový produkt (směs KClO_3 a KCl) rozpustíme ve 40 cm^3 vody (je-li získané množství surového produktu nižší než teoretický výtěžek, objem vody pro rekrystalizaci úměrně snížíme) při $70\text{ }^\circ\text{C}$ a získaný roztok ponecháme $15\text{--}20$ minut volně chladnout. Poté jej v ledové lázni vychladíme na $1\text{--}2\text{ }^\circ\text{C}$, rekrystalovaný KClO_3 odsajeme na fritě a rychle promyjeme 20 cm^3 ledové vody. Po vysušení při $115\text{ }^\circ\text{C}$ preparát zvážíme a zkontrolujeme jeho čistotu kvalitativní zkouškou na přítomnost chloridových aniontů. Výtěžek srovnáme s vypočítaným teoreticky získatelným množstvím KClO_3 s uvážením rozpustnosti KClO_3 a KCl a celkového množství vody použitého pro rekrystalizaci a promytí.

Přítomnost iontů Cl^- ověříme tak, že ve zkumavce k roztoku $0,05\text{--}0,10\text{ g}$ KClO_3 ve 2 cm^3 vody přidáme několik kapek 1% roztoku AgNO_3 . V kladném případě se vyloučí bílá sraženina AgCl , snadno rozpustná ve zředěném amoniaku a při okyselení amoniakálního roztoku se opět vylučující. Chlorečnan stříbrný je ve vodě rozpustný a proto důkaz přítomnosti Cl^- neruší.

Vlastnosti:

Chlorečnan draselný krystaluje v jednoklonné soustavě a tvoří bezbarvé, lesklé šupinky, jejichž rozpustnost ve vodě je výrazně závislá na teplotě. Taje při $370\text{ }^\circ\text{C}$ a již

při teplotách okolo 400 °C disproportionuje za vzniku chloristanu a chloridu. Za přítomnosti MnO₂ jako katalyzátoru se KClO₃ již nad 100 °C rozkládá přímo na chlorid a kyslík, čehož lze využít k laboratorní přípravě malých množství kyslíku. Rozpustnost KClO₃ ve 100 g vody při 0 °C je 3,3 g. Rozpustnost KCl ve 100 g vody při 0 °C je 28,5 g.

Komentář:

Vzhledem k vysoké chemické agresivitě chloru a koncentrované kyseliny chlorovodíkové jsou všechny zábrusy v aparatuře i kohout u dělicí nálevky opatřeny teflonovým povlakem, jenž je případně doplněn zábrusovým tukem FOMBLIN na bázi perfluoropolyetherů. Při umývání skla proto zábrusy *oplachujte pouze vodou* a nesnažte se je očistit kartáčkem, filtračním papírem nebo organickými rozpouštědly! Abychom předešli korozi kovových součástí vzduchového čerpadla, po odpojení od aparatury ho několik minut necháme čerpat čistý vzduch v prostoru mimo digestoř.

Doplňující otázky:

1. Vysvětlete rozdílný průběh reakce chloru s roztoky hydroxidů za tepla a za studena.
2. Popište elektrochemickou metodu výroby chlorečnanu sodného.
3. Uveďte, jakým způsobem se z chlorečnanu sodného získává chlorečnan draselný.
4. Jak byste v laboratoři připravili:
 - (a) chlorečnan barnatý
 - (b) chlorečnan nikelnatý?
5. Uveďte, jak lze v laboratoři připravit kyselinu chlorečnou, jaké jsou její chemické vlastnosti a co se stane, přesáhne-li její koncentrace 40 %.
6. Vyhledejte v literatuře údaje o metodách přípravy i výroby bromičnanů a jodičnanů a porovnejte je se způsoby získávání chlorečnanů.
7. Srovnajte chemické chování chlorečnanů, bromičnanů a jodičnanů a uveďte hlavní rozdíly v jejich chemické reaktivitě.
8. Jakými postupy můžeme v laboratoři připravit jodičnan draselný, máme-li k dispozici následující výchozí chemikálie: Cl₂, KI a K₂CO₃?
9. Uveďte, jakými postupy se získává chlor v laboratoři i v průmyslovém měřítku a průběh příslušných reakcí vyjádřete chemickými rovnicemi.
10. Průběh rozpouštění ClO₂ ve zředěném vodném roztoku KOH vyjádřete chemickou rovnicí a určete o jaký typ reakce se jedná.

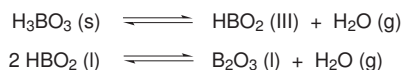
11a. Příprava oxidu boritého

Reakce:

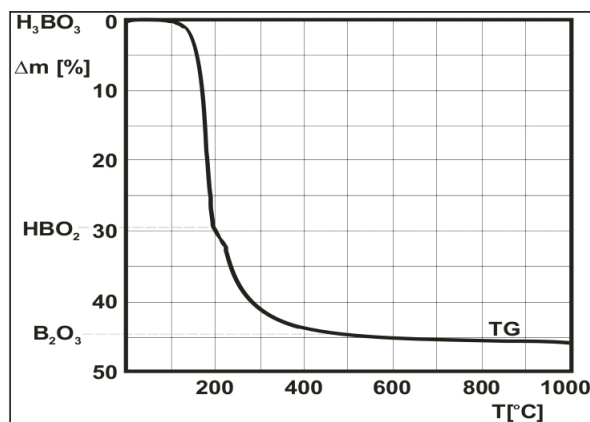
Ačkoliv je reakce elementárního boru s kyslíkem velmi exotermická ($\Delta H_{sl}^\circ(\text{B}_2\text{O}_3) = -1273,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) a bor v kyslíku hoří, pro přípravu B_2O_3 tuto reakci nelze využít hned ze dvou důvodů. Prvým z nich tkví v jeho nízké těkavosti i za vysokých teplot, kdy roztavený B_2O_3 zčásti zůstává v zóně hoření a brání přístupu dalšího kyslíku k povrchu boru, takže reakce nemůže proběhnout úplně. I kdyby však proběhnout mohla, vycházet z elementárního boru by bylo krajně neekonomické, poněvadž při srovnatelné čistotě 99–99,5 %, bor je v současné době zhruba 280 krát dražší, než kyselina boritá. Proto jak laboratorní příprava, tak i průmyslová výroba B_2O_3 jsou založeny na termické dehydrataci kyseliny trihydrogenborité (orthoborité).



Dehydratace probíhá ve dvou krocích. Jak je patrné z průběhu termogravimetrické křivky (TG), za normálního tlaku se při teplotách nad 100°C nejprve tvoří kyselina hydrogenboritá (metaboritá), která teprve při $200\text{--}250^\circ\text{C}$ postupně uvolňuje další vodu a při dalším zahřívání až na 500°C přechází na taveninu oxidu boritého, jež zpravidla ještě obsahuje určitý podíl $-\text{OH}$ skupin. Takto připravený B_2O_3 je amorfní a představuje bezbarvou, křehkou sklovitou hmotu, z jejíž viskózní taveniny lze vytáhnout dlouhá vlákna.



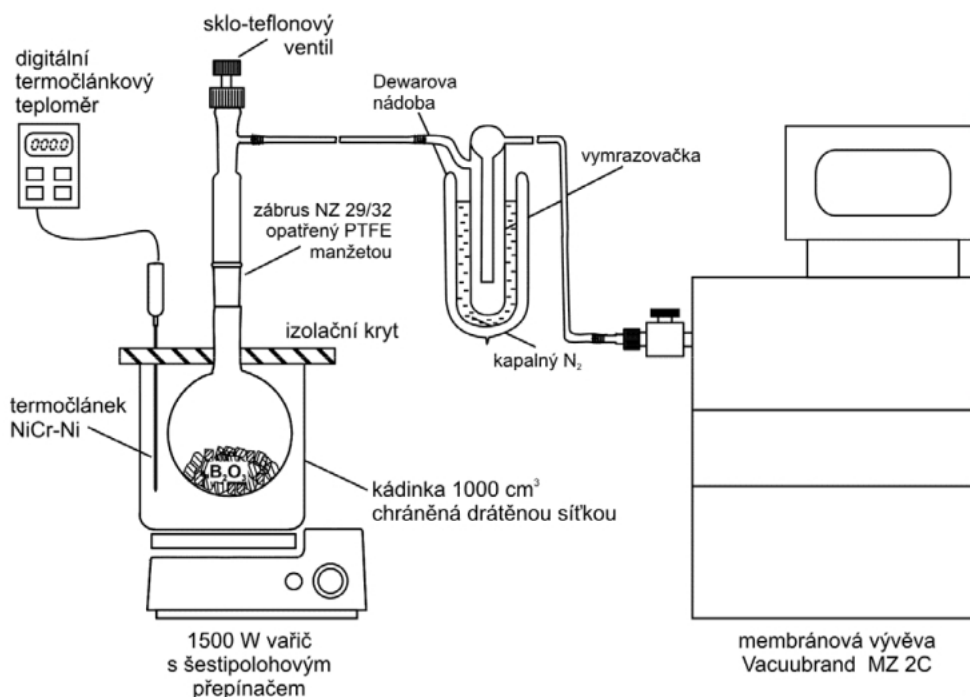
Protože vodní pára ze spečené hmoty nebo z taveniny nemůže snadno unikát, připravujeme čistý B_2O_3 dehydratací za sníženého tlaku (asi 1,3 kPa) při velmi zvolna se zvyšující teplotě, která nesmí přestoupit teplotu tání H_3BO_3 ($170,9^\circ\text{C}$). Pro odstranění zbývající vody je poté třeba preparát temperovat při 200°C ve vakuu nad oxidem fosforečným, který velmi dychtivě pohlcuje vodní páru, anebo ho dále zahřívát ve vysokém vakuu. Oxid boritý připravený tímto postupem je sněhobílá, porézní, pouze lehce spečená látka, kterou lze snadno rozpráškovat. Je zajímavé, že bezvodý sklovitý B_2O_3 není možné zkrystalovat ani dlouhodobou temperací, ani očkovaním krystalky B_2O_3 . Krystalický B_2O_3 lze získat například z taveniny B_2O_3 , jež obsahuje 8–15 % vody, několikadenním zahříváním na $225\text{--}250^\circ\text{C}$ v otevřené nádobě.



Postup:

Na jádro zábrusu NZ 29/32 u adapteru opatřeného sklo-teflonovým ventilem VT 0-2 navlékneme PTFE manžetu a adapter připojíme ke kulaté baňce s prodlouženým hrdlem o objemu 250 cm³. Nádobku poté evakuujeme membránovou vývěvou na tlak 1,33 kPa, uzavřeme ventil a zvažíme s přesností 0,01 g. Pak nádobku zavzdušníme, odpojíme adapter a do baňky vsypeme 25,0±0,5 g H₃BO₃. Po nasazení adapteru baňku opět evakuujeme a zvažíme, abychom zjistili přesné množství použité H₃BO₃.

Nádobku s kyselinou boritou budeme zahřívat na vzdušné lázni vytvořené z kádinky (1000 cm³), opatřené krytem z tepelně-izolačního keramického materiálu a vyhřívané elektrickým vařičem. Teplotu lázně budeme měřit termočlánkem NiCr-Ni, připojeným k digitálnímu termočládkovému teploměru. Po sestavení [aparatury](#) podle vyobrazení nastavíme na membránové vývěvě cílový tlak 1,33 kPa (10 torr; Δp = 2 torr), vývěvu spustíme a baňku s H₃BO₃ budeme evakuovat. Pokud vývěva bude současně čerpat další aparaturu, je možné, že se vakua 1,33 kPa nepodaří dosáhnout a tlak bude kolísat přibližně v rozmezí 1,33–4,00 kPa. Konečný výsledek to sice neovlivní, ale doba potřebná k dehydrataci H₃BO₃ se prodlouží. Současně začneme zahřívat vzdušnou lázeň vařičem s přepínačem v poloze 4 a vymrazovačku počneme chladit kapalným N₂ v kovové Dewarově nádobě. Aktuální teplotu a tlak v aparatuře budeme odečítat v desetiminutových intervalech. Sledujeme a zaznamenáváme také všechny změny, k nimž dochází uvnitř aparatury, např. víření práškovité kyseliny borité působením unikajících vodních par a objevení se i následné vymizení kapiček vody na vnitřních stěnách adapteru a promývačky. Až se veškerá H₂O ze stěn aparatury opět odpaří a přechodně zvýšený tlak poklesne na 12 torr, zvýšíme teplotu lázně přepnutím vařiče do polohy 6 a budeme pokračovat v dehydrataci ještě nejméně 1 hodinu po dosažení teploty 140 °C. Poté přerušíme zahřívání, uzavřeme sklo-teflonový ventil a vymrazovačku přestaneme chladit kapalným N₂, aby v ní nezačal kondenzovat vzduch. Po vychladnutí nádobku s B₂O₃ opět zvažíme. Zjištěný rozdíl mezi teoretickým a skutečným úbytkem H₂O při dehydrataci nám umožní vypočítat množství HBO₂ zbývající v produktu a tudíž i zjistit výtěžek a čistotu připraveného B₂O₃.

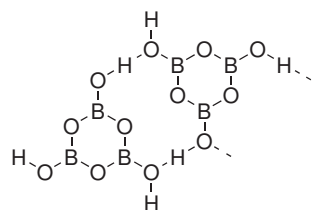


Vlastnosti:

Sklovitý B_2O_3 , který mimořádně obtížně krystaluje, je pravděpodobně tvořen vzájemně propojenými skupinami BO_3 , které vytvářejí převážně šestičlenné cykly $(BO)_3$. Je zde tedy zachován základní strukturní rys HBO_2 (III), jejíž kondenzací B_2O_3 vzniká. Jeho bod tání leží při $450\text{ }^\circ\text{C}$ a hustota $\rho = 2,46\text{ g cm}^{-3}$. Krystalický B_2O_3 je trigonální ($\rho = 2,56\text{ g cm}^{-3}$) a jeho trojrozměrnou strukturu vytvářejí navzájem propojené, křížující se lomené řetězce, sestávající z planárních jednotek BO_3 . Taje rovněž při $450\text{ }^\circ\text{C}$ a extrapolovaná hodnota $T_V = 2250\text{ }^\circ\text{C}$. V tavenině se při teplotách nad $500\text{ }^\circ\text{C}$ vytvářejí polární skupiny $-B=O$ a nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$ je pára tvořena výhradně monomerními molekulami $O=B-O-B=O$ s lomeným můstkem $B-O-B$. Oxid boritý je velmi hygroskopický a s vodou exotermicky reaguje za vzniku kyseliny borité. S alkoholy snadno tvoří estery a v loužích se rozpouští na boritany.

Ročně se vyrábí okolo 50 kt B_2O_3 , jenž se převážně spotřebuje při výrobě borokřemičitých skel (Pyrex, Simax) a halogenidů boritých.

Přípravený B_2O_3 ponecháme v dobře uzavřené baňce a použijeme jej k přípravě esteru $B(OCH_3)_3$.



Vrstevnatá struktura HBO₂ (III)

Komentář:

1. Použití PTFE manžet k těsnění zábrusů vyžaduje, aby plášť i jádro byly na sebe dobře zabroušeny. Zabroušené plochy i manžeta musí být rovněž dokonale čisté, protože pevné částice, např. krystalky H₃BO₃, by mohly manžetu poškodit nebo zničit.
2. Kapky vody, jež se znenadání objeví na vnitřních stěnách aparatury při teplotě lázně okolo 80 °C, vznikají částečnou kondenzací velkého množství páry, která se náhle uvolní při spontánní kondenzaci H₃BO₃ za vzniku HBO₂ (III).
3. Bílý sublimát, který se postupně usazuje na stěnách chladnější části hrdla baňky a adapteru, je převážně tvořen H₃BO₃, která téká s unikající vodní parou.
4. Průběh dehydratace H₃BO₃ je poněkud komplikován okolností, že nejdříve vznikající kyselina metaboritá tvoří tři různé krystalové modifikace, jež mezi sebou velmi pomalu (dny až týdny) přecházejí v závislosti na teplotě. Je-li dehydratace zpočátku prováděna pod teplotou 130 °C, vzniká kosočtverečná HBO₂ (III), jejíž strukturu tvoří cyklické molekuly B₃O₃(OH)₃, navzájem propojené vodíkovými vazbami do vrstev. V modifikacích II a I jsou sice cykly B₂O₃ zachovány, ale částečnou kondenzací -OH skupin vznikají můstky B-O-B a část (modifikace II) nebo všechny (modifikace I) atomy B nabývají koordinačního čísla
5. Důsledkem je výrazný vzrůst hustoty (1,784; 2,045 a 2,487 g/cm³) i teploty tání (176, 201 a 236 °C) při přechodu III→II→I.

Doplňující otázky:

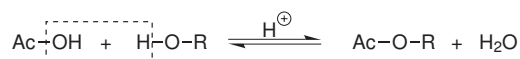
1. Vysvětlete, proč při přípravě čistého B₂O₃ provádíme dehydrataci kyseliny borité ve vakuu a proč teplota v první fázi dehydratace nesmí přestoupit teplotu tání H₃BO₃.
2. Je dehydratace H₃BO₃ současně kondenzační reakcí? Zdůvodněte.
3. Jak lze obecně charakterizovat kondenzační reakce?
4. Vyhledejte příklady využití kondenzačních reakcí v preparativní anorganické chemii.

5. Vyhledejte způsob přípravy oxidu hlinitého a porovnejte jej s přípravou oxidu boritého.
6. Srovnejte strukturu a základní fyzikální a chemické vlastnosti B_2O_3 a Al_2O_3 .
7. Jaké společné rysy a jaké rozdíly lze najít v chemickém chování $B(OH)_3$ a $Al(OH)_3$?
8. Popište chemickými rovnicemi postupnou hydrataci oxidu boritého.
9. Nakreslete strukturální vzorce metaboritanových aniontů obsažených v $K_3B_3O_6$ a $Ca(BO_2)_2$. Koordinační číslo boru je v obou případech rovno 3.
10. Vyhledejte a chemickými rovnicemi popište výrobu BF_3 a BCl_3 vycházející z oxidu boritého.
11. Uveďte, jak lze z oxidu boritého připravit elementární bor a vysvětlete, proč je tímto způsobem možné dosáhnout nejvýše 95–98% čistoty.

11b. Příprava trimethyl-boritanu

Reakce:

Při působení kyselin na alkoholy nebo fenoly dochází ke kondenzačním reakcím, při nichž vznikají estery a voda. Esterifikace karboxylových kyselin je katalyzována přítomností malých množství minerální kyseliny, která iniciuje reakci protonizací kyslíku karboxylové skupiny kyseliny (Ac = zbytek kyseliny, R = alkyl, aryl):



Rovnovážné konstanty takových esterifikačních reakcí jsou však obvykle dosti malé a v zájmu dosažení vyššího výtěžku esteru je proto zapotřebí posunout reakční rovnováhu doprava, ve prospěch tvorby esteru. Lze toho dosáhnout dvěma způsoby. Buď použijeme přebytek jednoho z eduktů anebo z reakční směsi odstraňujeme některý produkt, tj. vodu nebo ester.

Esterifikační reakce lze využít rovněž pro přípravu esterů minerálních kyselin, alkylnitritů, RONO, nebo alkylnitrátů, RONO₂, při jejichž preparaci zpravidla vážeme uvolněnou vodu přidávkem koncentrované kyseliny sírové a těkavý ester z reakční směsi vydestilujeme.



Při přípravě, popř. výrobě esterů anorganických, ale i organických kyselin se ovšem uplatňuje i řada dalších reakcí:

- Alkylace solí kyselin alkylhalogenidy:



- Reakce halogenidů kyselin s alkoholy, která se obvykle provádí za přítomnosti dusíkaté baze, jež váže uvolňovaný halogenovodík. Ten lze v některých případech průběžně odstraňovat rovněž probubláváním reakční směsi suchým inertním plynem.



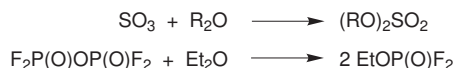
- Reakce halogenidů kyselin s alkoholáty:



- Reakce anhydridů kyselin s alkoholy:



- Reakce anhydridů kyselin s ethery:



Trimethylester kyseliny borité výhodně připravíme reakcí methanolu s oxidem boritým, který jsme získali dehydratací kyseliny borité. Voda uvolňovaná v průběhu esterifikace přitom reaguje s dalším B_2O_3 zpět na H_3BO_3 , takže rovnováha reakce je tak posouvána doprava a výtěžek esteru se zvyšuje.



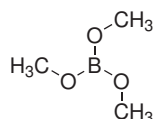
Oxid boritý je tedy v tomto případě nejen eduktem, nýbrž i dehydratačním činidlem, které zastupuje obvykle používanou kyselinu sírovou.

Postup:

Na baňku s připraveným B_2O_3 nasadíme zpětný chladič, do chladiče pustíme vodu a přes chladič nalijeme na B_2O_3 65 cm³ methanolu. K chladiči připojíme sušící trubici s CaCl_2 , abychom zabránili přístupu vzdušné vlhkosti přes chladič do aparatury a tím i hydrolýze vznikajícího $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Po přidání methanolu se obsah baňky samovolně silně zahřeje. **Zahříváním** vaříčem nebo topným hnízdem udržujeme kapalinu v baňce při mírném varu 60 minut. Potom vyměníme zpětný chladič za sestupný a z baňky s reakční směsí vydestilujeme do zvážené baňky azeotropní směs $\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{OH}$ s maximem teploty varu. Jímáme destilát do bodu varu 72 °C, případně destilaci přerušíme v okamžiku, kdy v baňce zůstane jen malé množství kapaliny. Vážením zjistíme množství destilátu, k němuž pak přidáme **dobře vysušený** CaCl_2 (hmotnostní poměr destilát : $\text{CaCl}_2 = 4:1$, zásobní nádobu s CaCl_2 ihned důkladně uzavřete!). Po přidání CaCl_2 se obsah baňky samovolně zahřeje. Proto baňku uzátkujeme teprve po chvíli, až reakce CaCl_2 s CH_3OH odezní. Obsah baňky pak důkladně protřepeme. Po usazení pevných částí se kapalina rozdělí na dvě vrstvy. Spodní vrstva obsahuje methanolát CaCl_2 , methanol a malé množství $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, horní vrstva se skládá z $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (92,5 %) a CH_3OH . Kapalinu z baňky (bez pevných podílů) přelijeme do dělicí nálevky a vyčkáme až se rozdělí na dvě vrstvy. Spodní vrstvu vypustíme do kádinky a vylijeme do odpadu. Horní vrstvu vypustíme do malé baňky se zábrusem NZ 14/23 a predestilujeme ji na Jantzenově koloně. Baňku se surovým esterem, k němuž přidáme varný kamínek, zahříváme v olejové lázni na teplotu 90–110 °C. Destilujeme při refluxním poměru 1:3 až 1:5 a jako první frakci jímáme

kapalinu destilující do teploty 67 °C. Ester B(OCH₃)₃ jímáme jako frakci vroucí při 67–69 °C do zvažené baňky.

Změříme index lomu obou frakcí a pomocí kalibračního grafu zjistíme obsah B(OCH₃)₃. Kalibrační přímku sestrojíme s použitím hodnot indexů lomu B(OCH₃)₃ a CH₃OH. Obsah methanolu v produktu lze také stanovit pomocí plynové chromatografie.



Struktura B(OCH₃)₃

Vlastnosti:

B(OCH₃)₃ je bezbarvá kapalina charakteristického zápachu, která se mísí s vodou i alkoholy v každém poměru. Ve vodě se hydrolyzuje za vzniku CH₃OH a H₃BO₃. Hoří zeleným plamenem; za tlaku 101,325 kPa vře při 68,75 °C. Indexy lomu B(OCH₃)₃: $n_{20}^D = 1,3580$; $n_{25}^D = 1,3543$.

Komentář:

Pro práci s B(OCH₃)₃ je bezpodmínečně nutné používat **zcela suché sklo**. Při destilaci je třeba připojit na alonž v hlavě kolony sušící trubici s CaCl₂, jenž ester chrání před hydrolyzou vzdušnou vlhkostí.

Pozor! Methylalkohol je prudký jed, který i v malých dávkách poškozuje zrakový nerv a může způsobit slepotu. Při práci s ním je proto nutné zamezit vdechování par a resorpci kapaliny pokožkou. Stejná opatrnost je nezbytná i vůči B(OCH₃)₃, z něhož se CH₃OH uvolňuje při hydrolyze.

Index lomu CH₃OH: $n_{20}^D = 1,3288$; $T_v = 64,7\text{ °C}$; $p = 13,026\text{ kPa}$ (97,7 Torr) při 20 °C.

Doplňující otázky:

1. Jakými jinými způsoby by ještě bylo možné připravit B(OCH₃)₃? Porovnejte jednotlivé postupy z hlediska příměsí esteru.
2. Navrhněte různé metody pro syntézu P(O)(OCH₃)₃ a Si(OC₂H₅)₄ a průběh příslušných reakcí vyjádřete chemickými rovnicemi.
3. Pokuste se vypracovat podrobný mechanismus tvorby ethylesteru kyseliny octové při kyselé katalyzované reakci ethanolu s CH₃COOH.
4. Popište chemickými rovnicemi postupnou hydrolyzu esteru (CH₃O)₂SO₂.
5. Co se stane s CaCl₂, ponecháme-li jej volně ležet na vzduchu?

6. Jaké další látky by bylo možno použít jako náplň do sušící trubice?
7. Co je to azeotropní směs a jaké druhy azeotropních směsí známe?
8. Jak je definován index lomu? Co značí písmeno D a číslo 20 v symbolu n_{20}^D ?
9. Jakou látku lze použít jako protijed při včasném zjištění otravy methanolem?
10. Nakreslete obrázek destilační aparatury s Jantzenovou kolonou a podrobně popište funkci kolony v průběhu rektifikace.
11. Pojmenujte tyto estery: $P(OCH_3)_3$, $HC(O)OCH_3$, $C_2H_5OSO_3H$, $(C_2H_5O)_2SO_2$, $CH_3OP(O)F_2$, $Si(Oi-Pr)_4$ a $(CH_3O)_2CO$.

12. Příprava ferrocenu

Příprava cyklopenta-1,3-dienu

Reakce:

Cyklopenta-1,3-dien není stabilní, podléhá samovolně dimeraci až polymeraci. Cyklopentadien je proto potřeba vždy připravovat čerstvým tepelným krakováním svého dimeru (dicyklopentadienu). Reakci provádějí všichni studenti společně pod vedením technika.



Postup:

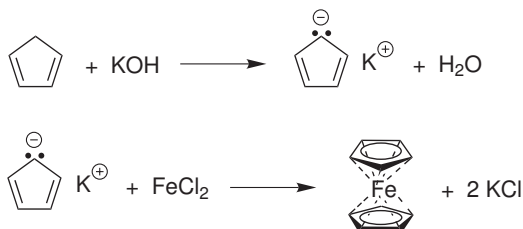
Do destilační baňky se zábrusem NZ 14 o objemu 100 cm³ nalijeme asi 100 cm³ komerčního dicyklopentadienu, připojíme k baňce rektifikační kolonu s destilační hlavou a předlohou. Aparaturu profoukáme dusíkem přes přetlakový ventil. Předlohu ochladíme v ledové lázni a destilační baňku začneme mírně zahřívat. Po chvíli pozorujeme kondenzaci par produktu krakování dimeru v rektifikační koloně. Dále zahříváme směs s takovou intenzitou, aby se teplota par na hlavě rektifikační kolony pohybovala v rozmezí 39–41 °C a monomer destiloval rychlostí asi 2–3 kapky za sekundu. Pokud rychlost destilace klesne, zvýšíme opatrně intenzitu zahřívání. Zahřívání ukončíme, když je připraveno dostatečné množství cyklopentadienu pro všechny studenty (minimálně 1,5 cm³ na každou preparaci). Čerstvý cyklopentadien uchováváme až do použití v ledové lázni nebo lednici, měli bychom jej zpracovat do 1 až 2 hodin od přípravy.

Vlastnosti:

Cyklopentadien je kapalina o hustotě 0,80 g/cm³.

Příprava ferrocenu

Reakce:



Postup:

Do trojhrdlé baňky s magnetickým míchadlem navážíme 4,00 g jemně rozetřeného KOH, přidáme 12 cm³ 1,2-dimethoxyethanu a baňku opatříme přikapávací nálevku. Snažíme se všechny operace s KOH provádět s maximální možnou rychlostí, abychom zabránili zvlhnutí této silně hygroskopické látky. [Baňku a přikapávací nálevku](#) profoukneme dusíkem a začneme směs míchat na elektromagnetické míchače. Pomocí injekční stříkačky s jehlou přidáme do směsi 1,0 cm³ cyklopentadienu a necháme suspenzi míchat 10 minut (KOH se úplně nerozpustí). Případná změna barvy směsi od růžové po zelenou je způsobena částečnou oxidací cyklopentadienylového aniontu kyslíkem, není však na závadu další reakci (roztoky čistých cyklopentadienylových solí jsou bezbarvé).

V kádince rozpustíme 1,30 g tetrahydrátu chloridu železnatého v 6 cm³ dimethylsulfoxidu, roztok převedeme do přikapávací nálevky a přidáme další 4 cm³ dimethylsulfoxidu, kterými nejdříve vypláchneme kádinku. Roztok chloridu železnatého pomalu přikapáváme k míchané směsi. Po přidání roztoku směs mícháme dalších 30 minut. Před uplynutím této doby si připravíme v kádince o objemu 250 cm³ směs 9 cm³ roztoku HCl (6 mol dm⁻³) s 20 g ledu. Po skončení reakce obsah baňky **pomalů** nalijeme na směs ledu a HCl a baňku propláchneme směsí 3 cm³ roztoku HCl (6 mol dm⁻³) s 6 g ledu. Směs v kádince mícháme dalších 15 minut. Při všech operacích dbáme, aby se teplota pohybovala kolem 0 °C, pokud začne teplota výrazně stoupat, zmírníme rychlost lití reakční směsi na led nebo přidáme další led! Vyloučený pevný ferrocen [odsajeme na Büchnerově nálevce](#) a promyjeme důkladně 4 × 15 cm³ vody. Poté prosáváme přes filtrační koláč vzduch, až se ferrocen vysuší nebo ho sušíme na Petriho misce ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 30 minut. Ferrocen pak přesypeme na Petriho misku a zvážíme výtěžek.

Část ferrocenu rekrystalizujeme z hexanu, jeho rozpustnost činí 5 g v 75 cm³ vroucího hexanu. Pokud se ferrocen nerozpustí v odpovídajícím množství horkého hexanu, je pravděpodobně kontaminován solemi železa. Druhou část ferrocenu čistíme sublimací s užitím aparatury sestavené z Petriho misek a kádinky. Na spodní misku rozprostřeme asi 200 mg surového produktu, přikryjeme ji druhou Petriho miskou, kterou chladíme kádinkou naplněnou ledovou vodou. Misku začneme **pomalů** zahřívat, teplota by neměla výrazněji přestoupit 100 °C. Sublimaci podle potřeby opakujeme až získáme čistý produkt.

Stanovíme výtěžek čistého ferrocenu a stanovíme teplotu tání v zatavené skleněné kapiláře. Tabelovaná hodnota teploty tání ferrocenu je 173–174 °C, pokud naměříme teplotu tání nižší než 171 °C, není čistota produktu dostatečná a musíme opakovat rekrystalizaci nebo sublimaci.

Vlastnosti:

Ferrocen je stálý, nerozkládá se světlem ani ve styku se vzduchem nebo vlhkostí. Je dobře nebo velice dobře rozpustný prakticky ve všech nepolárních nebo mírně polárních organických rozpouštědlech.

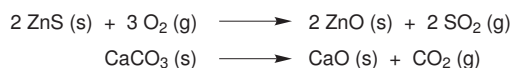
Doplňující otázky:

1. Dimerace cyklopentadienu a zpětný rozklad dimeru jsou příkladem jedné z pericyklických reakcí. O kterou reakci se jedná?
2. U cyklopentadienu dochází ve srovnání s jinými uhlovodíky k nezvykle snadné deprotonaci vazby C–H ($pK_A = 15,5$). Co je příčinou kyselosti cyklopentadienu?
3. Určete, kolik signálů bude v ^1H NMR spektru ferrocenu.

13a. Příprava oxidu bismutitého

Reakce:

Většina kovů se nachází v přírodě ve formě svých sloučenin. Výjimkami jsou některé vzácné kovy, např. Au a Pt, které se vyskytují jako ryzí. Ostatní kovy se získávají těžbou a zpracováním rud. Rudy jsou usazeniny nacházející se v zemské kůře. Z chemického hlediska můžeme ty nejdůležitější rozdělit na chloridy, křemičitany, uhličitany (hlavně alkalické kovy a kovy alkalických zemin), fosforečnany (lanthanoidy), sulfidy (méně elektropozitivní d a p kovy: Cu, Ag, Hg, Ni, Co, Zn, Pb), hydroxidy a oxidy (silně elektropozitivní kovy: Ti, Zr, Mg, Al, Cr, Mn). Poslední skupina je nejčastěji průmyslově zpracovávána, protože i ostatní druhy rud se převádí na oxidy tzv. pražením. Jako příklad mohou sloužit dvě následující rovnice: Zahříváním sulfidů na vzduchu vzniká příslušný oxid a síra odchází ve formě SO₂, který se zachycuje a dále zpracovává na síru nebo kyselinu sírovou. Kalcinací vápence se získává oxid vápenatý – pálené vápno. Tyto oxidické meziprodukty se dále převádí na elementární kovy redukcí. Možnými způsoby redukce se budeme zabývat v druhé části úlohy.



V této úloze bude sloužit jako model rudy např. uhličitán nebo dusičnan bismutitý, příp. zásaditý dusičnan bismutitý. Oxid bismutitý z něho snadno získáme termickým rozkladem:



Postup:

Do porcelánového kelímku navážíme 3,00 g bazického dusičnanu bismutitého a kelímek nejprve mírně a pak intenzivně zahříváme za občasného promíchání obsahu železnou tyčinkou (ne špachtlí!) plamenem plynového kahanu. Po 20 minutách zahřívání přerušíme a kelímek necháme vychladnout.

Veškerý připravený Bi₂O₃ použijeme na přípravu kovového Bi.

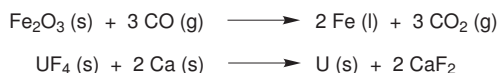
Vlastnosti:

Bi₂O₃ je světležlutý krystalický prášek, jehož barva se zahříváním prohlubuje na žlutočervenou. Při teplotě červeného žáru taje na červenohnědou kapalinu (t.t. = 817 °C), která silně napadá porcelán kelímku.

13b. Příprava kovového bismutu

Reakce:

Příprava kovů redukcí uhlíkem za vysoké teploty je známa lidstvu již více než 5000 let. První takto získané kovy byly nízkotavitelné prvky Cu a Sn. Mnohem později následovalo Fe. Redukce uhlíkem nebo CO není jedinou možností jak připravit elementární kovy z jejich oxidů. Velmi snadno se např. termicky rozkládá HgO na kovovou rtuť. Další možností je redukce vodíkem, kterou si vyzkoušíme v této úloze. Ta se používá i v případě, že kov tvoří stabilní karbidy, a proto nemůžeme redukci uhlíkem využít. Méně elektropozitivní kov lze také vyredukovat z jeho sloučeniny kovem elektropozitivnějším. K redukci se používají např. alkalické kovy, Ca, Mg a hlavně Al. S aluminotermickou metodou přípravy Fe se seznámíme v následující úloze. Pro silně elektropozitivní kovy, jako např. Al, Li, Na, Mg, buď neexistuje chemický způsob redukce nebo jeho provedení je nepraktické, proto je využíváno elektrochemické redukce vedením elektrického proudu roztokem nebo taveninou sloučeniny kovu.



Kovový bismut připravíme z oxidu bismutitého dvěma způsoby:

a) redukcí vodíkem při 350–400 °C podle rovnice:



b) redukcí šfavelanem sodným:



Postup:

Redukce oxidu bismutitého vodíkem

Vodík je veden z ocelové tlakové láhve přes redukční ventil rozvodem do digestoře. Na přední části digestoře pod pracovní deskou je ovládací ventil vodíku. Z výstupní koncovky v digestoři vedeme vodík hadicí přes promývačku naplněnou vodou do vodorovné [trubice z křemenného skla](#), ve které bude probíhat vlastní redukce. Na druhém konci je trubice uzavřena zábrusem s olivkou na kterou je připojena hadička s trubičkou pro odvod vodíku.

Do předem zvážené keramické nebo křemenné lodičky navážíme asi 1,0 g připraveného Bi₂O₃, lodičku zasuneme do žíhací trubice a drátem zatlačíme do jejího středu. Trubicí uzavřeme zábrusem s trubičkou, který zajistíme gumičkami proti vypadnutí. Zapneme ventilátor odtahu digestoře. **Pozor! V digestoři nesmí být hořící ka-**
han!

Otevřeme uzavírací ventil na láhvi s vodíkem a ventil rozvodu vodíku. Ovládací ventil vodíku pod pracovní deskou otevřeme (ON) a opatrně nastavíme mírný proud bublinek v promývače.

Po 2 minutách naplníme vodíkem unikajícím z koncové trubičky zkumavku obrácenou dnem vzhůru, kterou dobře uzavřeme palcem a vodík ve zkumavce v bezpečné vzdálenosti (na pracovním stole nebo v sousední digestoři) od aparatury zapálíme. Jestliže plyn ve zkumavce shoří s hlasitým štěknutím, je v aparatuře ještě vzduch. Po dalších 2 minutách tuto zkoušku čistoty odcházejícího vodíku opakujeme.

Pozor! Další práci provádíme jen se spuštěnou přední stěnou digestoře!

Shoří-li tentokrát vodík ve zkumavce namodralým plamenem bez „štěknutí“, můžete na **pokyn vedoucího cvičení** vodík odcházející z koncové trubičky zapálit. Zapálíme kahan a svítivým plamenem začneme vyhřívat trubici v místech, kde je lodička s Bi_2O_3 . Kahanem musíme zprvu pohybovat, aby nedošlo k prasknutí žíhací trubice, po nahřátí postupujeme s kahanem od jednoho konce lodičky pomalu k druhému. Počátek redukce se projeví černáním Bi_2O_3 a srážením vodní páry na chladných stěnách trubice. Ohřev lodičky provádíme tak dlouho, dokud se vyredukovaný Bi nestaví do drobných kuliček (asi 30 minut). Lehkým poklepem prstem na trubici se drobné kuličky Bi slijí do větších. Když je zřejmé, že byl zredukován veškerý Bi_2O_3 kahan zhasíme a celou trubici necháme **za neustálého průchodu vodíku** úplně vychladnout. Po kontrole vedoucím cvičení je možné plamének hořícího vodíku zhasnout, uzavřít ovládací ventil vodíku pod pracovní deskou (OFF). Pokud není zapnut plynový chromatograf, který je rovněž připojen ke stejné tlakové lahvi, zavřeme po skončení úlohy také ventil na tlakové láhvi. Aparaturu otevřeme, drátem s háčkem vytáhneme lodičku a kuličky Bi vysypeme do malé kádinky, kde je propereme vodou. Po vysušení mezi filtračními papíry Bi zvážíme, vypočítáme výtěžek a pyknometricky stanovíme jeho hustotu. Lodičku vyčistíme v horké lučavce a reakční trubici naplníme na 30 minut 10% roztokem HF.

Redukce oxidu bismutitého šřavelanem

V třetí misce dokonale rozetřeme zbylé množství Bi_2O_3 s dvojnásobným množstvím $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Reakční směs nasypeme do křemenné zkumavky a zahříváme v digestoři plamenem plynového kahanu do červeného žáru. Po skončení redukce necháme zkumavku vychladnout, produkt rozpustíme ve vodě a vzniklý černý práškový bismut odfiltrujeme papírovým filtrem, promyjeme vodou a ethanolem, vysušíme v sušárně na chemické produkty a zvážíme.

Pyknometrické stanovení hustoty bismutu (vážit na analytických vahách!)

Nejdříve zvážíme suché pyknometry i se zátkami (každý zvlášť!) – **hmotnosti A**. Do zvážených pyknometrů vhodíme po 10–15 kuličkách Bi (asi 0,3–0,5 g) a opět zvážíme – **hmotnosti B**. Nyní pyknometry s Bi naplníme vodou až po hrdla a rázně je uzavřeme zátkami. Kapilárami v zátkách přitom vystříkne přebytečná voda. Pyknometry pečlivě osušíme filtračním papírem, přičemž je bereme do rukou co nejméně a odsajeme i kapičku vody u ústí kapilár zátek. Osušené pyknometry zvážíme –

hmotnost C. Pyknometry vyprázdníme a opět naplníme vodou, uzavřeme, osušíme a zvážíme – **hmotnost D.** Z těchto čtyř hmotností vypočteme hustotu následovně¹:

Navážka Bi:	$m(\text{Bi}) = B - A$
Objem pyknometru:	$V(\text{py}) = D - A$
Hmotnost Bi + H₂O o objemu V(py):	$m(\text{H}_2\text{O} + \text{Bi}) = C - A$
Objem H₂O ve směsi Bi + H₂O:	$V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O} + \text{Bi}) - m(\text{Bi})$
Objem Bi:	$V(\text{Bi}) = V(\text{py}) - V(\text{H}_2\text{O})$
Hustota Bi:	$\rho(\text{Bi}) = \frac{m(\text{Bi})}{V(\text{Bi})}$

Po skončeném měření pyknometry vyprázdníme, vypláchneme ethanolem a dáme volně sušit na vzduchu. Je nezbytně nutné uložit pyknometr s příslušnou zátkou (očíslovaný pyknometr i zátka) společně v plastové krabici, aby nedošlo k jeho rozbití!

Vlastnosti:

Bismut je lesklý kov s nádechem do červena, t.t. 271,3 °C a hustotou 9,8 g cm⁻³ při 20 °C. Na vzduchu se povléká vrstvičkou oxidu a ztrácí lesk. V silných kyselinách se rozpouští na bismutité soli, s louhy však nereaguje.

Komentář:

Stanovená hustota je pouze přibližná, při přesném stanovení hustoty je třeba, abychom pracovali při definované teplotě (obvykle 20 °C). Proto se naplněné pyknometry před vážením musí temperovat v termostatu a teplota místnosti i vah musí být blízka požadované teplotě.

Doplňující otázky:

1. Který kov má nejvyšší a který nejnižší hustotu?
2. Napište rovnici redukce Bi₂O₃ šťavelanem.
3. Lze připravit kovový Ti nebo W redukcí jejich oxidů uhlíkem?
4. Které jsou nejběžnější rudy těchto kovů: Fe, Al, Cr, Cu, Pb, Zn, Hg, Ti, Sn, Mn.
5. Který kov má nejvyšší a který nejnižší teplotu tání?
6. Vymenujte nejdůležitější vlastnosti kovů.

¹Ve všech výpočtech předpokládáme, že hustota vody $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$

14a. Příprava oxidu chromitého

Reakce:

Sloučeniny obsahující chrom v různých oxidačních stavech se v chemickém průmyslu i praxi využívají již řadu století. V přírodě se běžně nalézá celá řada minerálů obsahujících chrom v oxidačním stavu (III). Minerály tvořené málo rozpustnými chromany nebo dichromany (oxidační stav VI) těžkých kovů (Pb, Cd, Ag nebo Fe) se dříve těžily, ale dnes jsou spíše vzácností. V současné době je hlavním zdrojem chromu tzv. chromový okr, který obsahuje převážně Cr_2O_3 s proměnlivým množstvím vody.

Nejdůležitější průmyslovou surovinou je $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který slouží nejen jako surovina pro výrobu ostatních chemických sloučenin obsahujících chrom, ale i při výrobě pigmentů, ochranných nátěrů, keramiky, syntetického kaučuku a dalších výrobků běžného života. V odměrné analýze (titrace) se častěji než $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ využívá $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, který na rozdíl od sodné soli není hygroskopický, a proto je možné jej využít jako analytický standard. Příkladem stanovení s využitím $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (resp. K_2CrO_4) je jodometrická titrace, kterou v využijeme v této úloze ke stanovení čistoty připraveného K_2CrO_4 .

Nejstabilnějším oxidačním stavem chromu je (III). Chromité kationty tvoří širokou škálu solí prakticky se všemi anionty. Až na výjimky jsou chromité soli modrozelené krystalické látky, jejichž barva je způsobena tvorbou komplexních kationtů. Jako příklad je možné uvést slabě fialový $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nebo zelený $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. Cr_2O_3 se v alkalických taveninách (např. KOH nebo $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KNO}_3$) za zvýšené teploty (od 350°C) snadno oxiduje např. vzdušným kyslíkem nebo NO_3^- za vzniku světle žlutého chromanu draselného (oxidační stav VI). Takto připravený K_2CrO_4 (pH = 8–10 v důsledku obsahu nezreagovaných bazických reaktantů) lze okyselením vodného roztoku na $\text{pH} \leq 6$ převést na příslušný dichroman. Rovnováha mezi chromanem a dichromanem je změnou pH ovlivnitelná v obou směrech. To znamená, že okyselením roztoku CrO_4^{2-} připravíme $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a naopak, v alkalickém prostředí $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ přejde zpět na CrO_4^{2-} .

Jako zdroj chromu v této úloze využijeme $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, který je termicky nestabilní a při teplotě nad 185°C se prudce rozkládá podle následující rovnice:



Termickou nestabilitu $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ je možné vysvětlit na základě chemických vlastností iontů, jež tuto sůl vytvářejí. Anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ je silným oxidačním činidlem a při oxidaci je sám redukován na Cr_2O_3 . Kation NH_4^+ je v tomto případě „palivem“, které je oxidováno až na N_2 a H_2O . Molekula $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tedy splňuje podmínky pro samovolný rozklad, tj. obsahuje jak oxidovadlo, tak i redukující složku, která se snadno oxiduje. Zvýšená teplota (185°C) je nutná jen k překonání aktivační energie rozkladné reakce. Pokud již k rozkladu dochází, není třeba dichroman dále zahřívat, poněvadž reakce má charakter „vnitřního hoření“ a probíhá samovolně dál.

Chromany a dichromany jsou velmi toxické a prokázaně karcinogenní látky. Zacházejte s nimi tak, abyste nevdechovali jejich prach a zamezte po-

třísnění pokožky jejich roztoky. Chromany jsou klasifikovány jako vysoce toxické (T+) a proto musí být uchovávány v uzamčených skřínkách. Před začátkem práce si vyzvedněte u vedoucího $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a po skončení odevzdejte připravený K_2CrO_4 . Veškeré zbytky roztoků chromanů shromážďujte do kádinky a na konci cvičení zredukujte okyseleným ethanolem. Při navažování $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pracujte s maximální pečlivostí, abyste látku nerozsypli.

Postup:

Vysušený a zvážený dichroman amonný (5,00 g) nasypeme do suché nezábrusové Erlenmeyerovy baňky o objemu 500 cm³. Baňku s dichromanem amonným uchytneme držákem na stojan tak, aby hrdlo baňky směřovalo vodorovně směrem k odtahovému otvoru digestoře a dichroman amonný byl sesypán na dolní část stěny baňky. Hrdlo baňky uzavřeme kouskem alobalu, do kterého propíchneme několik malých otvorů. Tímto uspořádáním zabráníme tomu, aby velice jemný Cr_2O_3 vzniklý při rozkladu nebyl stržen prudkým proudem vodní páry a dusíku ven z baňky.

Baňku v místě kde je sesypán $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mírně zahřejeme plamenem kahanu. Kahan držíme v ruce a v okamžiku, kdy začne probíhat rozklad, zahřívání ihned přerušíme. Připravený Cr_2O_3 nepromýváme vodou. Po vysušení při teplotě 110 °C a vychladnutí ho zvážíme a použijeme pro přípravu K_2CrO_4 .

Doplňující otázky:

1. Nakreslete strukturní vzorce aniontu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a CrO_4^{2-} .
2. Z pozorování reakce kvalitativně odhadněte jakou hodnotu mají ΔG , ΔH a ΔS a vysvětlete vaše závěry.
3. Uveďte další amonné soli, které po zahřátí podléhají samovolnému redoxnímu rozkladu a jeho průběh vyjádřete rovnicemi.

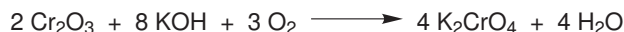
14b. Příprava chromanu draselného

Reakce:

Chroman draselný vzniká např. při oxidaci oxidu chromitého dusičnanem draselným za přítomnosti K_2CO_3 za vyšší teploty:



Malá množství K_2CrO_4 lze připravit oxidací Cr_2O_3 vzdušným kyslíkem žháním směsí $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KOH}$:



Postup:

Dle pokynů vedoucího cvičení provedte přípravu podle postupu A nebo B:

Postup A:

V železném kelímku smícháme 3,0 g Cr_2O_3 s 4,5 g KOH a zakryjeme víčkem. Směs intenzivně žháme po dobu 20 minut kahanem přičemž ji občas promícháme železnou tyčinkou. Po vychladnutí nalijeme do kelímku s reakční směsí 50 cm³ vody, směs promícháme a nezreagovaný Cr_2O_3 odfiltrujeme (filtrační nálevka s hladkým filtrem), přidáme varný kamínek a filtrát zahustíme odpařením na objem 30 cm³. K zahuštěnému vychladlému filtrátu přidáme pak po částech a za stálého míchání 50 cm³ ethylalkoholu. Mícháme tak dlouho, až vytvořená sraženina koaguluje (asi 5 minut). Vyloučený K_2CrO_4 odfiltrujeme na malé fritě, promyjeme 20 cm³ ethylalkoholu a vysušíme v tenké vrstvě na misce v sušárně na chemické produkty. Filtrát nevytléváme přímo do výlevky, ale nejprve zredukujeme K_2CrO_4 okyseleným ethanolem na Cr^{3+} , který není karcinogenní.

Postup B:

Dobře rozetřenou směs 3,0 g Cr_2O_3 , 3,0 g K_2CO_3 a 2,4 g KNO_3 vsypeme do železného kelímku a zakryjeme víčkem. Směs tavíme po dobu 2 hodin kahanem přičemž ji občas promícháme tyčinkou. Po vychladnutí nalijeme do kelímku s reakční směsí 50 cm³ vody, směs promícháme a nezreagovaný Cr_2O_3 odfiltrujeme (filtrační nálevka s hladkým filtrem), přidáme varný kamínek a filtrát zahustíme na objem 30 cm³. K zahuštěnému vychladlému filtrátu přidáme pak po částech a za stálého míchání 50 cm³ ethylalkoholu. Mícháme tak dlouho, až vytvořená sraženina koaguluje (asi 5 minut). Vyloučený K_2CrO_4 odfiltrujeme na malé fritě, promyjeme 20 cm³ ethylalkoholu a vysušíme v tenké vrstvě na misce v sušárně na chemické produkty. Filtrát nevytléváme přímo do výlevky, ale nejprve zredukujeme K_2CrO_4 na Cr^{3+} , který není karcinogenní.

Redukce CrO_4^{2-}

Filtrát obsahující K_2CrO_4 a ethanol okyselíme několika kapkami koncentrované kyseliny sírové a necháme stát při teplotě laboratoře dokud se barva nezmění na zelenou.

Vlastnosti:

Chroman draselný tvoří citronově žluté krystaly. Je na vzduchu stálý, ve vodě dobře rozpustný, nerozpustný v ethylalkoholu. Chromany i dichromany mají rozsáhlé průmyslové využití, zejména jako oxidační činidla a pigmenty.

Doplňující otázky:

1. Popište chemickou rovnicí děj, který proběhne při okyselení roztoku CrO_4^{2-} .
2. Nakreslete elektronový strukturní (Lewisův) vzorec NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.
3. Popište chemickou rovnicí děj, který proběhne při redukcí roztoku CrO_4^{2-} .
4. Jaké produkty jsou obsaženy v reakční směsi po dokončení redukce CrO_4^{2-} ethanolem?

15. Příprava hydrogensíranu draselného

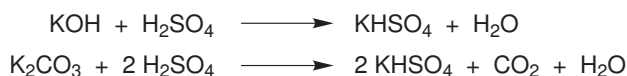
Reakce:

Neutralizační reakce jsou jedním z nejběžnějších způsobů přípravy solí. Ve vodném roztoku kyselin a zásad dochází v menší (slabé kyseliny a zásady) či větší míře (silné kyseliny a zásady) k jejich disociaci na oxoniové kationty a hydroxidové anionty. Pokud zároveň nevzniká nerozpustná sůl, pak nejdůležitější rovnovážný proces ve vzniklém roztoku je určen iontovým součinem vody ($K_V = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$). Proto podstatou neutralizace kyseliny zásadou není přímá interakce např. K^+ s HSO_4^- , ale vždy párování H_3O^+ a OH^- za vzniku dvou molekul vody tak, aby byla zachována zmíněná rovnováha mezi disociovanými a nedisociovanými molekulami vody. O tom svědčí i tepelná zbarvení různých neutralizačních reakcí, která jsou prakticky shodná (cca -57 kJ mol^{-1} při 25°C) a odpovídají tvorbě molekul vody z iontů. K požadované soli pak dospějeme teprve její izolací z vodného roztoku, tedy krystalizací po jeho zahuštění, ochlazení nebo srážení organickým rozpouštědlem, v němž je sůl málo rozpustná.

Reagující zásadou nemusí být nutně pouze hydroxid, může se jednat o sloučeninu, která po rozpuštění ve vodě OH^- ionty poskytuje teprve druhotně, reakcí s vodou. Příkladem je např. uhličitan draselný, který ve své struktuře sice hydroxidové ionty neobsahuje, nicméně v důsledku hydrolyzy aniontů CO_3^{2-} se OH^- v roztoku objeví. Podobným příkladem sloučenin, které při reakci s vodou generují OH^- , mohou být některé zásadité oxidy, iontové hydridy, nebo organické baze.

Neutralizační reakce mají význam rovněž v kvantitativní analytické chemii, kde se využívají v odměrné (volumetrické) analýze při acidobazických titracích. Při stanovování koncentrace kyselin se používá vodný roztok NaOH o známé molární koncentraci a z jeho spotřeby lze pak vypočítat látkové množství, resp. molaritu stanovované kyseliny. Nejdůležitější je zachycení tzv. ekvivalenčního bodu při titraci, tedy objemu roztoku NaOH , který způsobí přesně vyrovnání látkových množství H_3O^+ a OH^- v titrační baňce. Ekvivalenci lze určit buď vizuálně – na základě změny zbarvení acidobazického indikátoru nebo elektrochemicky – pomocí pH -metru. Je však třeba si uvědomit, že bod ekvivalence nemusí nutně odpovídat neutrálnímu roztoku po titraci ($\text{pH} = 7$) a záleží na tom, zda titrujeme slabou či silnou kyselinu. K neutrálnímu roztoku v bodě ekvivalence dospějeme pouze při stanovení silných kyselin, zatímco při titraci slabých kyselin z nich vzniklé soli způsobí zvýšení pH v důsledku hydrolyzy. S ohledem na očekávané pH finálního roztoku je třeba při vizuálně kontrolované titraci volit indikátor tak, aby jeho barevná změna nastávala právě v blízkosti tohoto pH . V případě vícesytných kyselin přirozeně existuje několik ekvivalenčních bodů odpovídajících neutralizaci kyseliny do prvního, druhého, popř. dalších stupňů.

Čistý hydrogensíran draselný připravíme krystalizací z roztoků, které vzniknou reakcí hydroxidu nebo uhličitanu draselného s nadbytkem kyseliny sírové:



Postup:

V kádince o objemu 600 cm³ rozpustíme 15,0 g K₂CO₃ v 15 cm³ vody a za stálého míchání přilejeme po malých dávkách dvojnásobek vypočítaného množství 60% roztoku H₂SO₄. Obsah kádinky přitom silně kypí a zahřeje se téměř k varu. Po skončené reakci reaguje roztok silně kyselé. Přelijeme jej do kádinky (150 cm³), ochladíme vodou a potom směsí voda + led na teplotu 0–2 °C. Roztok ponecháme v ledové lázni minimálně 20 min. Vyloučený KHSO₄ odfiltrujeme na fritě a po důkladném odsátí a vymačkání matečného roztoku odlijeme filtrát do čisté kádinky k dalšímu zpracování. Potom promyjeme krystaly KHSO₄ postupně ledovou vodou a dvakrát ethylalkoholem. Při **odpojené vývěvě** převrstvíme krystaly na fritě takovou vrstvou kapaliny, aby výška jejího sloupce byla přibližně rovna výšce filtračního koláče, směs rychle promícháme tyčinkou a vzniklý roztok ihned odsajeme. Dokonale odsáté krystaly KHSO₄ necháme vyschnout v otevřené nádobce, např. Petriho misce, v horkovzdušné sušárně při 100 °C. K matečnému roztoku, který jsme před **promýváním krystalů** KHSO₄ přelili z odsávací baňky do kádinky, za míchání přilijeme 80 cm³ ethanolu a vysrážíme druhou frakci KHSO₄, kterou opět odfiltrujeme, promyjeme a vysušíme, ale nebudeme ji mísit s první frakcí.

Kontrola čistoty:

Kontrolu čistoty KHSO₄ provedeme alkalimetrickou titrací roztoku KHSO₄ roztokem NaOH (0,1 mol/dm³). Na analytických vahách navážíme na lodičku vzorek KHSO₄, navážku kvantitativně spláchneme přes nálevku vodou ze stříčky do odměrné baňky o objemu 100 cm³ a roztok v baňce doplníme vodou po značku. Odměrnou baňku zazátkujeme a roztok v baňce promícháme. Na jednotlivá stanovení pipetujeme z připraveného roztoku po 20 cm³ a titrujeme roztokem NaOH (0,1 mol/dm³) na fenolftalein do vzniku červenofialového zbarvení. Titraci provedeme třikrát. Velikost navážky volíme takovou, aby spotřeba roztoku NaOH o koncentraci 0,1 mol/dm³ na titraci 20 cm³ roztoku KHSO₄ byla v rozmezí 15–20 cm³. Všechny údaje a výsledky uvedeme do tabulky.

Frakce	Navážka KHSO ₄ [g]	Faktor roztoku NaOH (0,1 mol/dm ³)	Spotřeba 0,1 mol/dm ³ NaOH [cm ³]				Obsah KHSO ₄ [%]
			1	2	3	Průměr	
1							
2							

Vlastnosti:

Hydrogensíran draselný tvoří bezbarvé krystalky s bodem tání 210 °C. Je velmi dobře rozpustný ve vodě, v ethylalkoholu je nerozpustný.

Komentář:

Použití uhličitánů:

Reakci K_2CO_3 s H_2SO_4 obvykle chápeme jako neutralizační reakci kationtů H_3O^+ , vznikajících disociací kyseliny sírové, s anionty OH^- , vznikajícími hydrolyzou uhličitánového aniontu. Na druhé straně, lze také hovořit o vytěsňování slabé kyseliny uhličitě z její soli silnou kyselinou sírovou. Zatímco první popis použijeme spíše s ohledem na vznikající sůl (KHSO_4), druhou alternativu bychom použili v případě, že by středem našeho zájmu byla příprava slabé kyseliny (H_2CO_3). Nehledě na formální stránku popisu, produkty jsou samozřejmě totožné.

Rozpustnost uhličitánů:

Uhličitany alkalických kovů a Tl^{I} se vyznačují značnou rozpustností ve vodě. Uhličitany ostatních kovů, včetně kovů alkalických zemin, jsou málo rozpustné. Proto je lze snadno zbavit nečistot promýváním vodou a zaručit tak čistotu výchozího reaktantu. Z tohoto důvodu bývají využívány i jako mezistupeň při podvojných záměnách (konverzních metodách přípravy solí – viz úloha č. 9, příprava $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Promývání:

Poznámka o odpojené vývěvě při promývání krystalů na fritě má značný význam. Postup, kdy student nalévá vodu na krystaly na fritě při připojené vývěvě bez míchání, je naprosto nevhodný, zvláště v případě, kdy preparát je hrubě krystalický a fritá velmi porézní. Tehdy dochází k velmi rychlému odsávání nalévané kapaliny a promývá se pouze úzký sloupec filtračního koláče. Aby promývání bylo skutečně účinné, rozpouštědlo se musí dostat do celého objemu krystalů, což lze zajistit pouze při odpojené vývěvě a promíchání. V praxi lze buď odpojit hadici vodní vývěvy od odsávací baňky, provést promytí a hadici opět nasadit a rozpouštědlo odsát, nebo při připojené vývěvě jednou rukou přidržit fritu nad odsávací baňkou, druhou rukou promýt sraženinu a poté fritu opět vsadit do hrdla odsávačky. Druhý přístup je pravděpodobně vhodnější v případech, kdy sraženina je velmi rozpustná v promývacím rozpouštědle a každé zdržení znamená značné ztráty ve výtěžku.

Srážení:

Srážení ethanolem, pro získání druhé frakce KHSO_4 , je relativně rychlou a často téměř kvantitativní metodou pro izolaci rozpuštěné soli. Je to obecná separační metoda, kterou lze použít i pro nevodné roztoky a srážená látka rovněž nemusí být solí. Volba srážedla je odvislá od komponent roztoku, z něhož hodláme srážení provést. Srážedlo (a) musí být mísitelné s roztokem, (b) nesmí reagovat se žádnou složkou roztoku a musí srážet požadovaný produkt, tj. produkt v něm nesmí být rozpustný, (c) nemělo by (v ideálním případě) srážet ostatní, vedlejší produkty z roztoku. Prosté smísení srážedla s roztokem vede k tvorbě velmi drobných krystalů. Pokud požadujeme krystaly vyvinutější, je třeba proces mísení roztoku a srážedla zpomalit. Toho lze nejlépe dosáhnout pomalou difuzí kapalného srážedla nebo jeho par.

Doplňující otázky:

1. Proč je třeba promývat vyloučený KHSO_4 ledovou vodou a ethanolem?

2. Proč je třeba použít dvojnásobné množství H_2SO_4 oproti teoretickému?
3. Jakým způsobem se stanovuje přesná koncentrace odměrného roztoku NaOH a jak je určen faktor roztoku?
4. Nakreslete elektronový strukturní (Lewisův) vzorec SO_4^{2-} a CO_3^{2-} .
5. Podle metody VSEPR určete strukturu aniontů SO_4^{2-} a CO_3^{2-} .
6. Uveďte příklady sloučenin, které ve vodě mohou tvořit OH^- ionty, třebaže je ve své struktuře neobsahují. Průběh jejich reakcí s vodou vyjádřete chemickými rovnicemi.
7. Zapište chemickými rovnicemi hydrolyzu hydrogenuhličitanového a uhličitanového aniontu.
8. Seřadte následující sloučeniny podle vzůstající kyselosti jejich vodného roztoku: H_2SO_4 , K_2SO_4 , KHSO_4 , KHSO_3 .
9. Nakreslete titrační křivky pro titraci silné kyseliny silnou bazí a slabé kyseliny silnou bazí.
10. Napište vzorce pro výpočet pH silných a slabých kyselin a bazí.
11. Jaké vlastnosti musí mít rozpouštědlo, které používáme pro srážení látky z roztoku? Z následujících kapalin vyberte ty, kterými by zcela jistě nebylo možno nahradit ethanol při srážení KHSO_4 z vodného roztoku a zdůvodněte: aceton, hexan, dichlormethan, methanol.

16. Příprava kyseliny borité

Reakce:

Kyselinu trihydrogenboritou (orthoboritou) připravíme rozkladem tetraboritanu sodného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (borax) kyselinou chlorovodíkovou, což je typický příklad vytěšňování slabé kyseliny kyselinou silnější:



Postup:

Množství boraxu potřebné pro přípravu 30,0 g H_3BO_3 rozpustíme v 60,0 cm³ horké vody a roztok ohřátý na 100 °C za stálého míchání vlijeme do vzniklého roztoku vypočítané množství koncentrovaného roztoku HCl. Ochlazením získaného roztoku vodou a ledovou lázní vykřystaluje kyselina trihydrogenboritá. Krystalický produkt odfiltrujeme na Büchnerově nálevce a na filtru z něho důkladně vymačkáme matečný roztok. Získanou kyselinu trihydrogenboritou, přečistíme rekrystalizací z roztoku nasyceného při 80 °C. H_3BO_3 nasypeme do kádinky, přilijeme 80 cm³ vody, a pokud se veškerá H_3BO_3 při teplotě 80 °C nerozpustí, přidáváme stříčkou opatrně další vodu. Takto připravený nasycený roztok H_3BO_3 v případě potřeby zfiltrujeme nálevkou pro filtraci za horka a filtrát ochladíme v ledové lázni na co nejnižší teplotu. Rekrystalovanou H_3BO_3 odfiltrujeme na fritě, opět z ní důkladně vymačkáme tyčinkou s rozšířeným koncem matečný roztok, promyjeme 20 cm³ ethanolu a krystaly na fritě prosáváme po dobu několika minut vzduch.

Produkt uschováme v označené lahvičce do dalšího praktika pro výrobu oxidu boritého a trimethyl-boritanu!

Vlastnosti:

H_3BO_3 tvoří bílé průsvitné, na omak mastné šupinkovité krystaly perleťového lesku. Ve studené vodě je málo rozpustná, dobře se rozpouští v horké vodě, její vodné roztoky působí mírně antisepticky (borová voda).

Komentář:

Kyselina trihydrogenboritá je konečným produktem hydrolýzy většiny sloučenin boru. Jedná se o velmi slabou jednosytnou kyselinu ($\text{pK}_\text{A} = 9,25$), která působí výhradně jako akceptor hydroxidového aniontu OH^- :



Kyselost jejich vodných roztoků se však podstatně zvýší tvorbou komplexů (chelátů) s vícesytnými alkoholy např. s glycerinem, mannitem apod., což umožňuje její alkalimetrické stanovení (pK_A chelátu s mannitem má hodnotu 5,15).

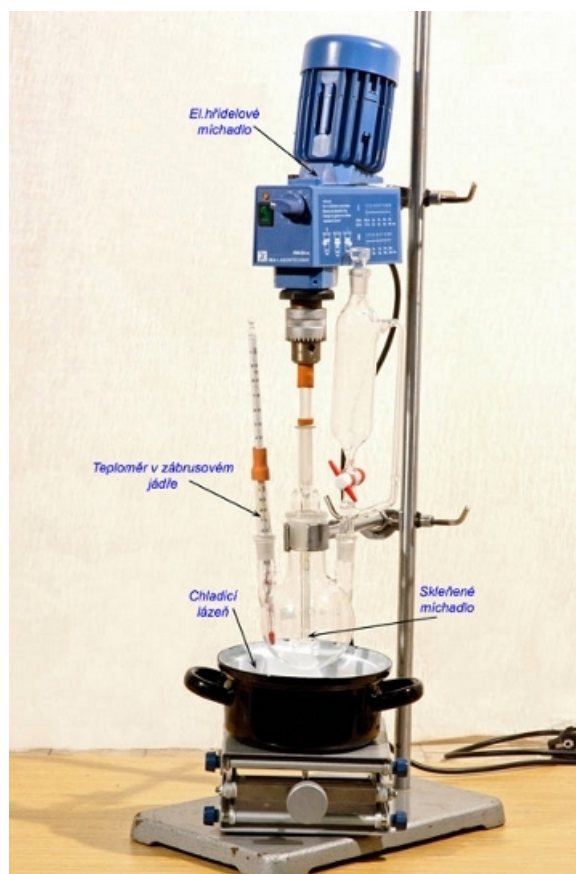
Doplňující otázky:

1. Nakreslete strukturní vzorec aniontu, jenž je přítomen v boraxu.
2. Co jsou to boraxové perličky?
3. Jak reaguje vodný roztok boraxu (kysele, alkalicky, neutrálně)? Zdůvodněte.
4. Uveďte, které další kyseliny obvykle připravujeme vytěsněním silnější kyselinou z jejich solí a jednotlivé přípravy zapište rovnicemi.
5. Vysvětlete, proč na závěr preparace promýváme získanou kyselinu trihydrogenboritou ethanolem?
6. Jaké nečistoty můžeme nalézt v připravené kyselině trihydrogenborité?
7. Uveďte správný postup promývání sloučeniny na fritě, popište jednotlivé kroky.
8. Jaký je konečný produkt reakce oxidu fosforečného s vodou?
9. Zapište chemickou rovnicí reakci oxidu lithného s vodou.
10. Určete typ hybridizace atomu boru v H_3BO_3 ?

Aparatury

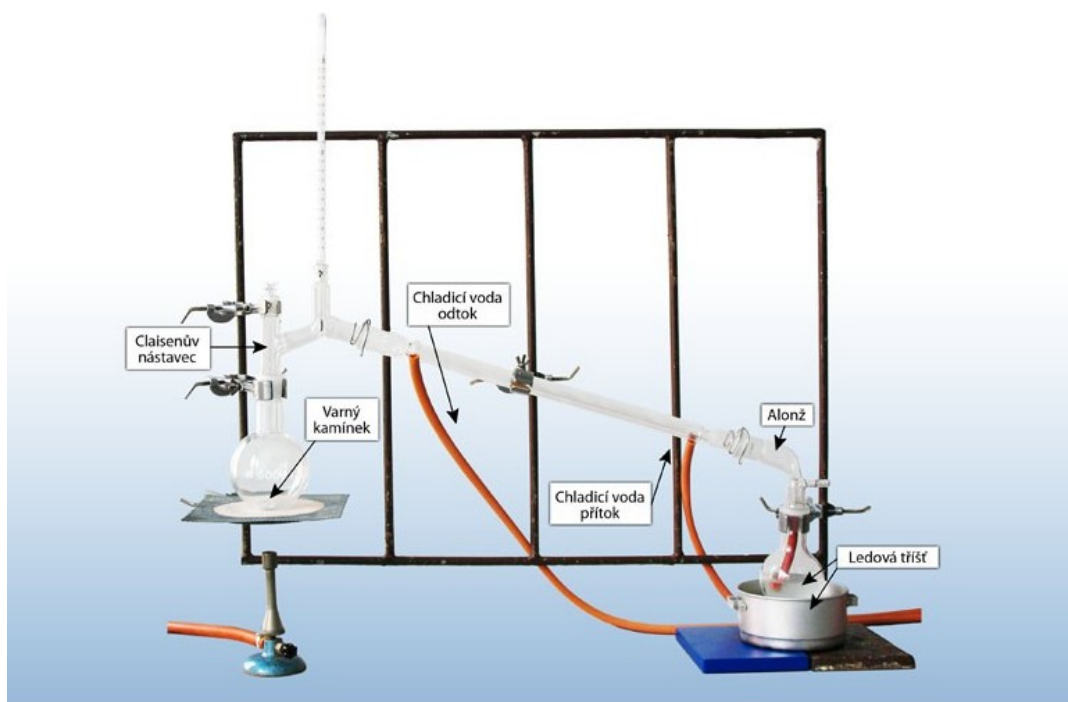
Aparatura pro přípravu 3-nitroacetofenonu

[Zpět](#)



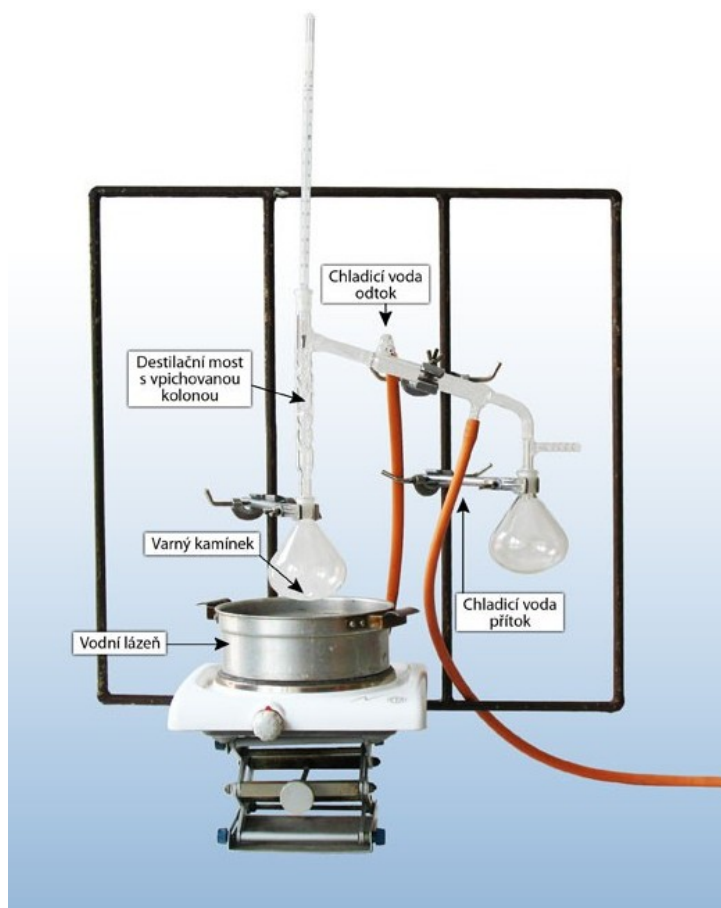
Aparatura pro přípravu bromethanu destilací

[Zpět](#)



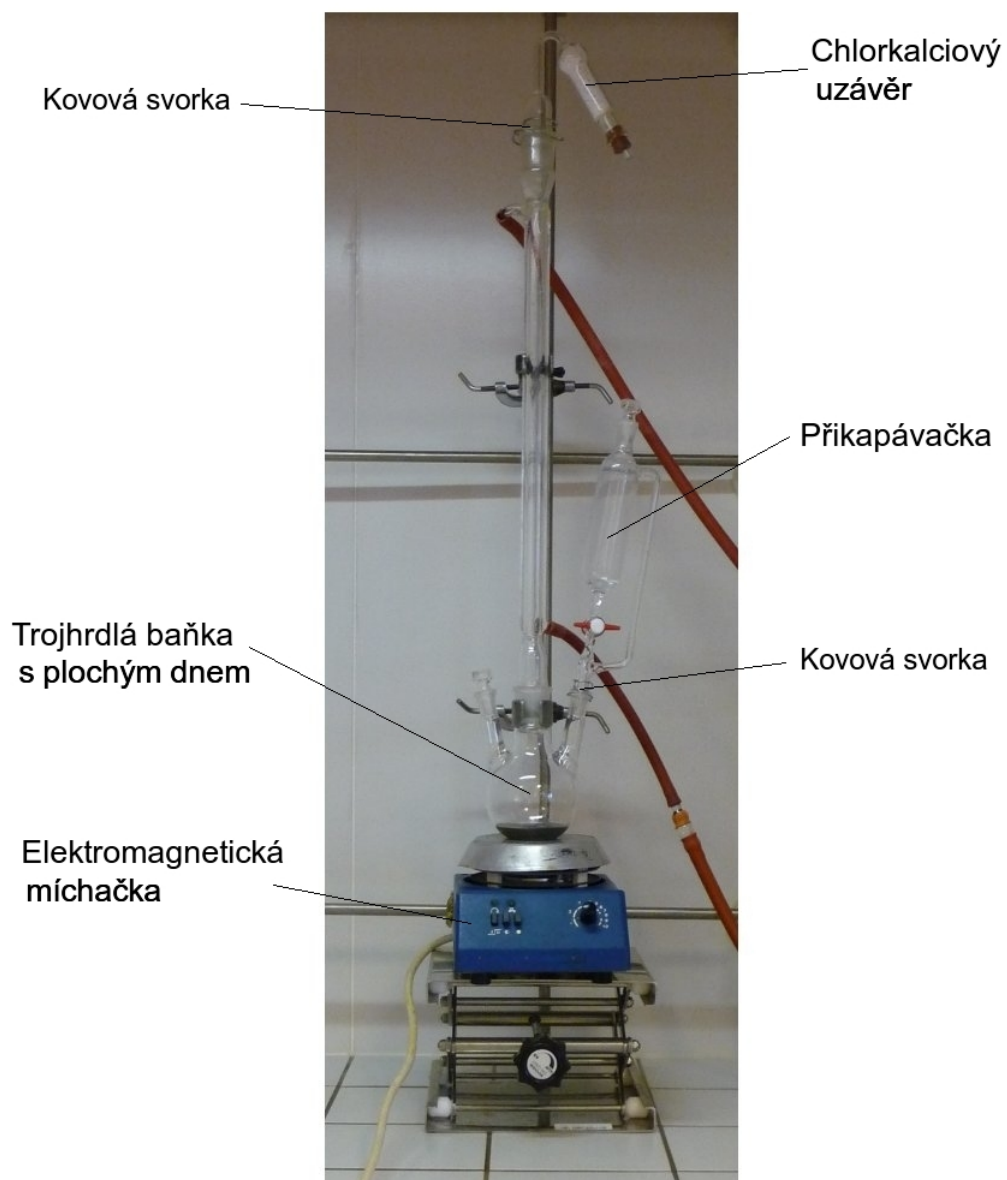
Aparatura pro destilaci surového bromethanu

[Zpět](#)



Aparatura pro přípravu Grignardova činidla

[Zpět](#)



Rotační vakuová odparka

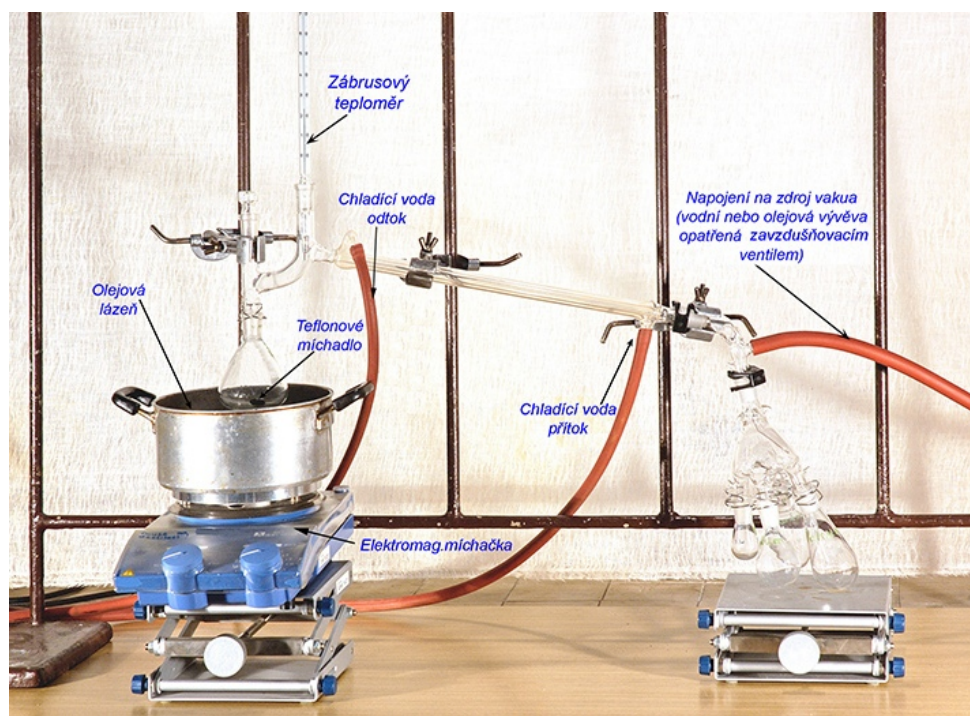
[Zpět](#)



Aparatura pro frakční vakuovou destilaci

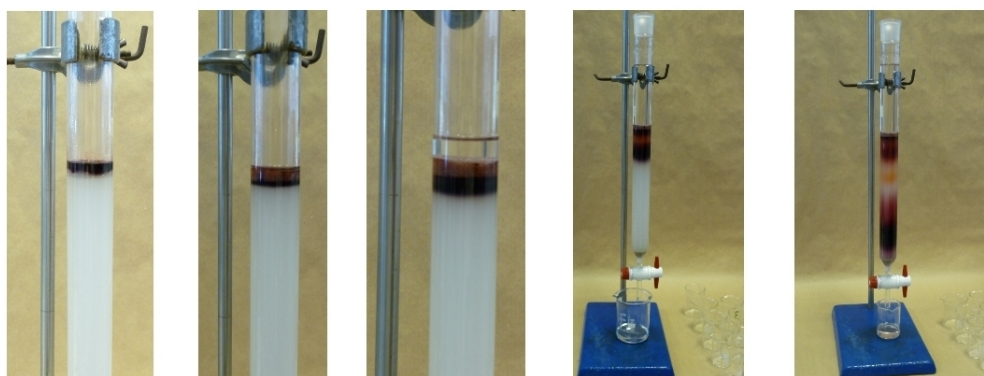
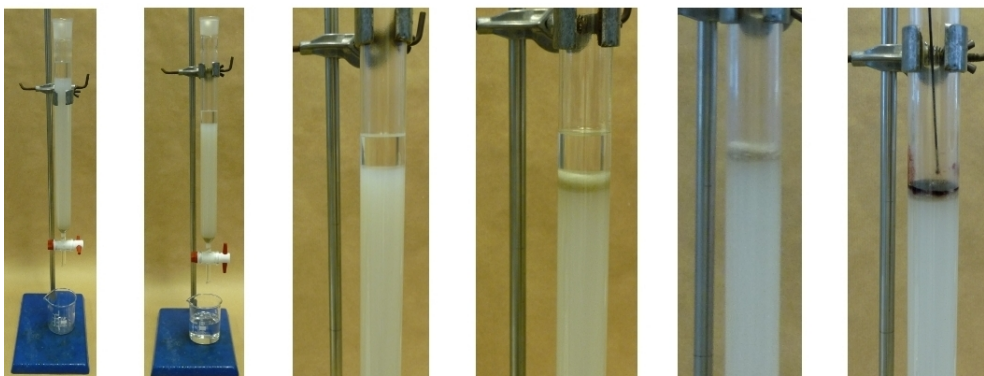
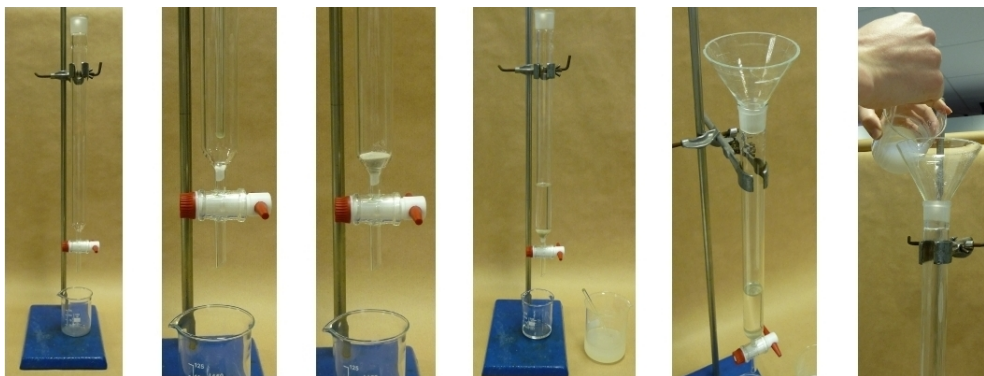
Destilační aparatura s vemínkem, které nám umožňuje jímat destilát do více baněk bez přerušení podtlaku. Jako zdroj vakua používáme rotační olejovou vývěvu.

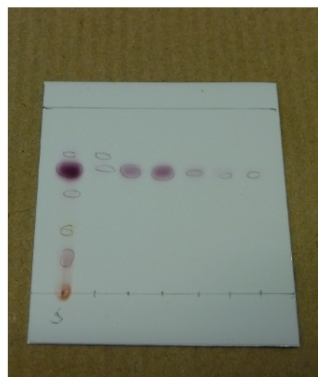
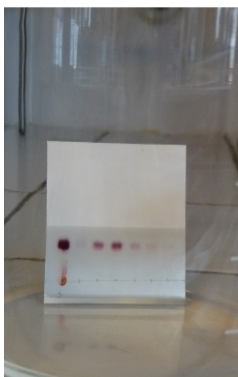
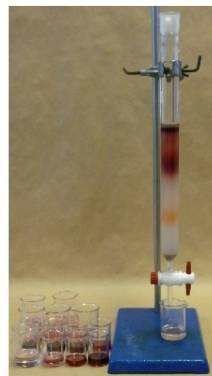
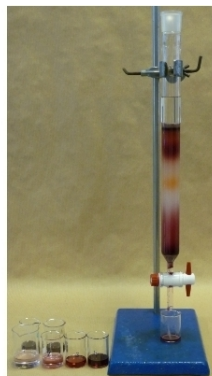
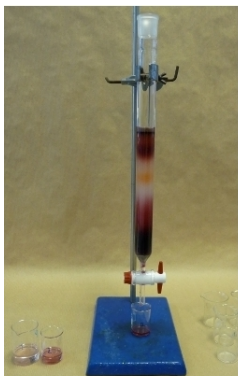
[Zpět](#)



Provedení sloupcové chromatografie

Zpět





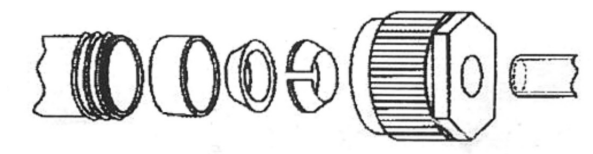
Aparatura pro přípravu chlorečnanu draselného

[Zpět](#)



Šroubové spoje a fitinky BOLA

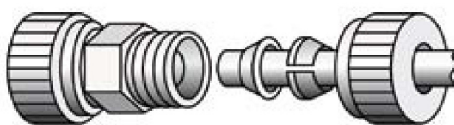
[Zpět](#)



Obr. č. 1: Šroubové spoje BOLA pro závity GL 14, GL 18 a GL 25 umožňují připojit plastové, skleněné nebo kovové trubičky o vnějším \varnothing 0,8 až 14,0 mm a vyrábějí se pro 14 různých průměrů.

Rozsah použitelnosti: -50 až +150 °C; vakuum až 10 bar

Materiály exponované médiu: PTFE



Obr. č. 2: Teflonové fitinky BOLA pro spojování trubic o vnějším \varnothing 4,0 až 16,0 mm se vyrábějí pro 8 různých průměrů.

Rozsah použitelnosti: -200 až +250 °C; vakuum až tlak 5 bar

Materiály exponované médiu: PTFE

Upozornění: V obou případech je bezpodmínečně nutné dodržet pořadí a orientaci těsnících kroužků podle obrázků!

Aparatura pro přípravu oxidu boritého

[Zpět](#)





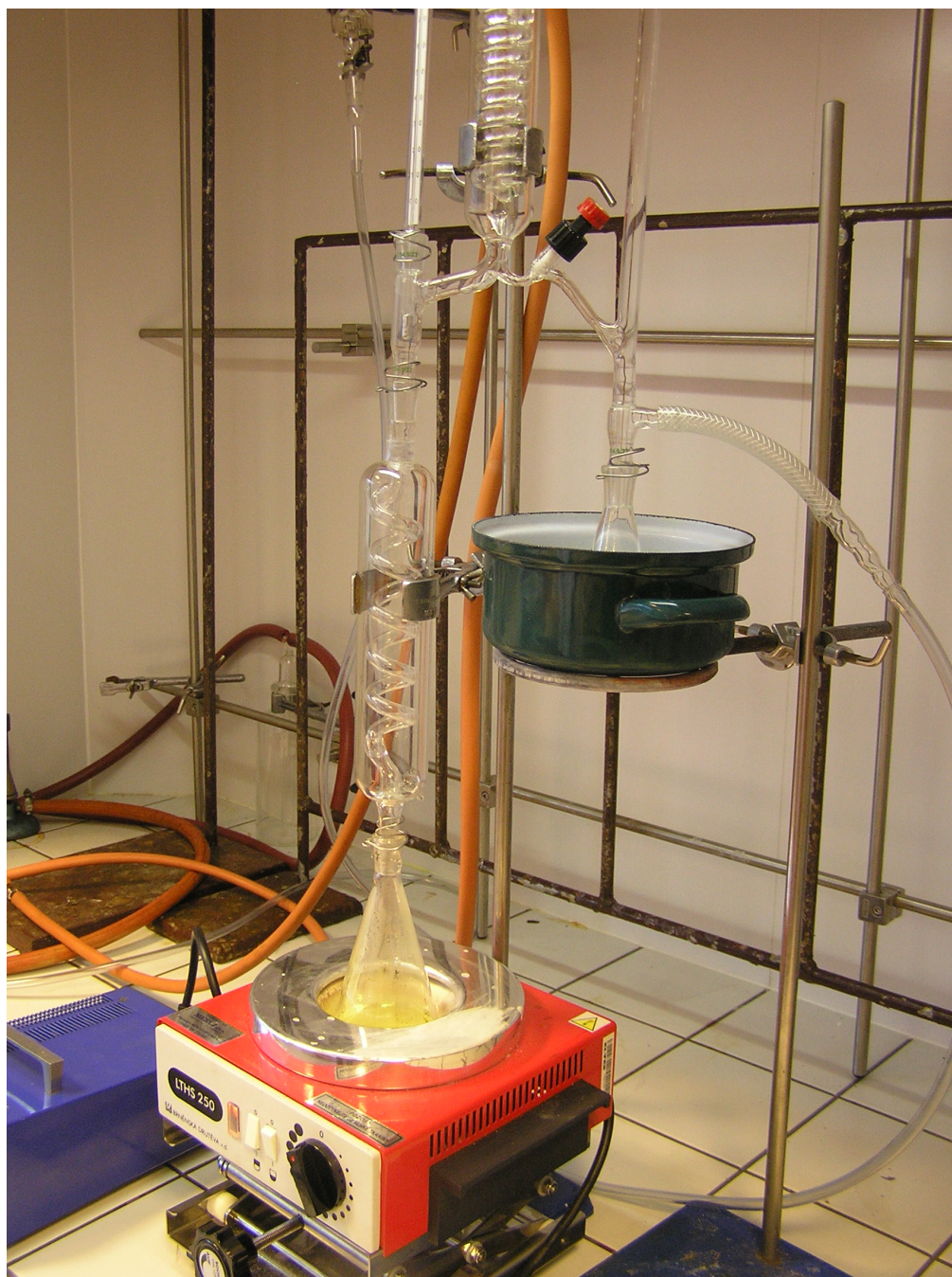
Aparatura pro přípravu trimethyl-boritanu

[Zpět](#)



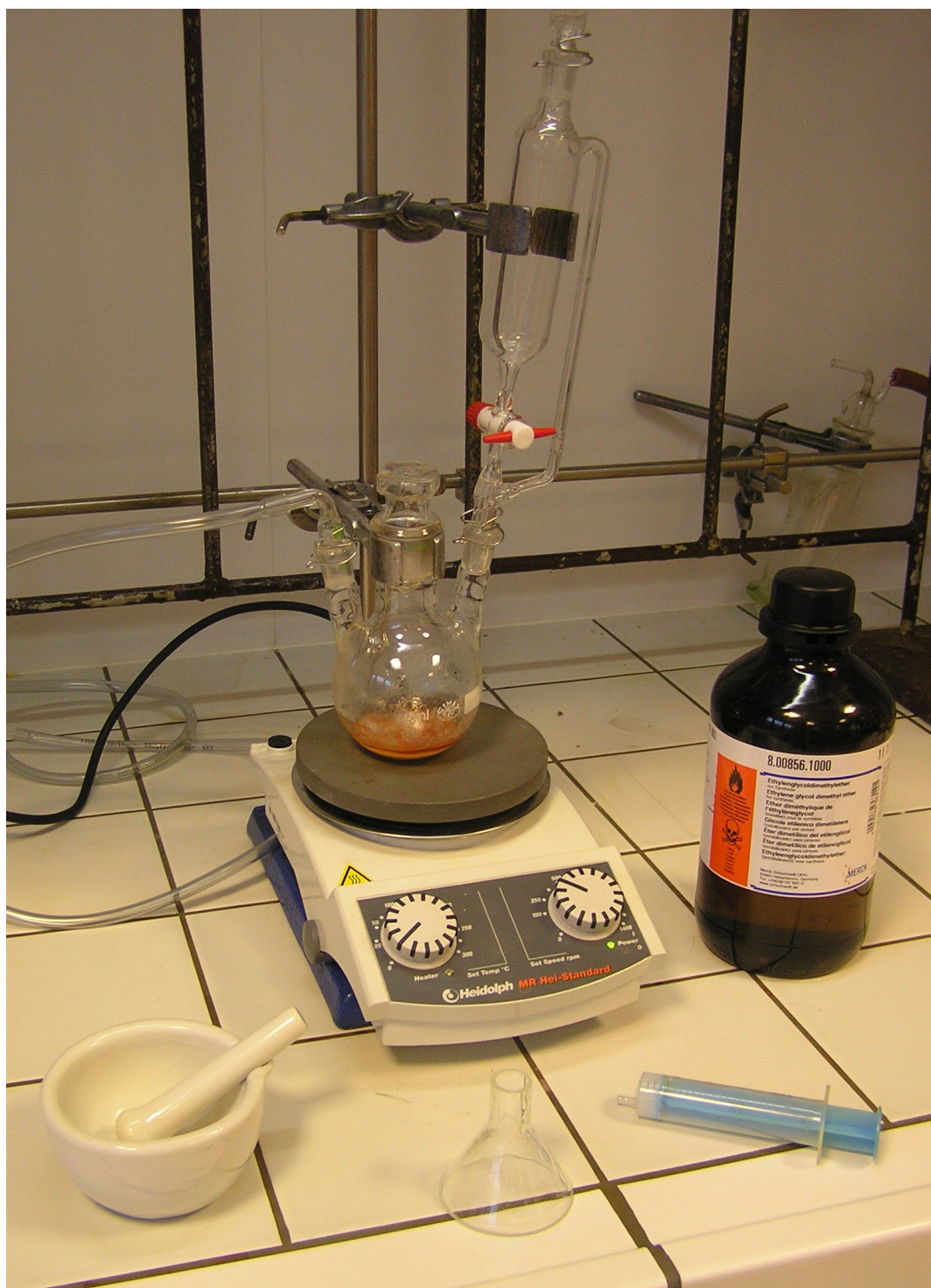
Aparatura pro přípravu a rektifikaci cyklopentadienu

[Zpět](#)



Aparatura pro přípravu ferrocenu

[Zpět](#)



Aparatura pro odsávání surového ferrocenu

[Zpět](#)



Aparatura pro přípravu bismutu

[Zpět](#)

