

MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta

CHEMICKÁ SYNTÉZA – NÁVODY
K PRAKTIKU

Jaromír LITERÁK, Slávka JANKŮ, Jiří PINKAS

BRNO 2012

Recenze:

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc., a doc. Ing. Jiří Hanusek, Ph.D.

Skripta vznikla 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.

© 2012 Jaromír Literák, Slávka Janků, Jiří Pinkas

© 2012 Masarykova univerzita

ISBN 978-80-210-5776-0

Obsah

Obsah	3
Seznam obrázků	5
Předmluva	7
Laboratorní řád	8
Pokyny pro vedení laboratorního deníku	9
Pokyny pro vypracování protokolu a jeho obsah	11
Podmínky pro úspěšné absolvování laboratorního cvičení	11
Vzorová ukázka zpracování laboratorního deníku a protokolu	13
Návody k úlohám	19
Vlastnosti rozpouštědel	20
Hustoty vodných roztoků	20
Příprava kyseliny borité	21
Příprava kyseliny borité	25
Příprava oxidu boritého	27
Příprava trimethyl-borátu	34
Příprava koordinačních sloučenin trojmocného kobaltu	40
Příprava acetylacetonátových komplexů kovů	48
Příprava hexahydrátu chloridu kobaltnatého	54
Příprava chlorečnanu draselného	58
Příprava ferrocenu	64
Příprava oxidu bismutitého	72
Příprava kovového bismutu	74
Příprava oxidu chromitého	78
Příprava chromanu draselného	81
Příprava heptahydrátu síranu železnatého	84
Příprava pentahydrátu síranu měďnatého	89

Příprava 3-nitroacetofenonu	93
Příprava 1-(3-nitrofenyl)ethanolu	95
Příprava 3-aminoacetofenonu	96
Příprava 4-aminoacetofenonu	98
Příprava bromethanu	99
Příprava benzofenon-oximu	102
Diastereoselektivní příprava 1,2-difenylbutan-1,2-diolu	104
Příprava ethylenacetalu ethyl-3-oxobutanoátu	109
Příprava ethylenacetalu 4,4-difenyl-4-hydroxybutan-2-onu	114
Příprava 4,4-difenyl-4-hydroxybutan-2-onu	116
Příprava azobarviva	117
4-Methyl-2-(2-nitrofenylazo)fenol	117
4-Fenylazo-1-naftol	118
Příprava <i>tert</i> -butylchloridu	124
Příprava kyseliny benzoové	125
Příprava kyseliny anthranilové	127
Příprava ethyl-acetátu	129
Příprava <i>N</i> -(4-hydroxyfenyl)acetamidu	130
Příprava kyseliny acetylsalicylové	131
Příprava kyseliny 2-chlorbenzoové	132
Příprava 1,2,3,4,6-penta- <i>O</i> -acetyl- β -D-glukopyranosy	133
Příprava kyseliny 3-fenylpropanové	134
Příprava 1,1-difenylmethanolu	137

Použitá literatura

139

Seznam obrázků

Obrázek 1: Termogravimetrická křivka pro dehydrataci H_3BO_3	28
Obrázek 2: Schéma aparatury pro dehydrataci H_3BO_3	29
Obrázek 3: Vrstevnatá struktura HBO_2 (III)	30
Obrázek 4: Příprava B_2O_3 termickou dehydratací H_3BO_3 za sníženého tlaku ..	32
Obrázek 5: Část aparatury pro přípravu B_2O_3	33
Obrázek 6: Struktura $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	36
Obrázek 7: Destilace směsi $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{OH}$	38
Obrázek 8: Aparatura pro rektifikaci azeotropní směsi $\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{OH}$..	39
Obrázek 9: Aparatura pro přípravu chloridu hexaaminkobaltitého	46
Obrázek 10: Aparatura pro přípravu chloridu pentaamin-chlorokobaltitého	47
Obrázek 11: Odpařování rozpouštědla z roztoku chloridu kobaltnatého	57
Obrázek 12: Schéma aparatury pro přípravu KClO_3	59
Obrázek 13: Šroubové spoje BOLA	62
Obrázek 14: Teflonové fitinky BOLA.	62
Obrázek 15: Příprava chlorečnanu draselného	63
Obrázek 16: Aparatura pro přípravu cyklopenta-1,3-dienu	67
Obrázek 17: Most pro připojení pěti aparatur ke zdroji plynného dusíku	68
Obrázek 18: Aparatura pro přípravu ferrocenu	69
Obrázek 19: Aparatura pro rekrystalizaci ferrocenu	70
Obrázek 20: Aparatura pro sublimaci ferrocenu	71
Obrázek 21: Příprava Bi_2O_3 termickým rozkladem $[\text{4BiNO}_3(\text{OH})_2\text{BiO}(\text{OH})]$...	73
Obrázek 22: Aparatura pro redukci Bi_2O_3 v proudu vodíku	77
Obrázek 23: Termický rozklad dichromanu amonného	80
Obrázek 24: Příprava chromanu draselného žiháním směsi $\text{KOH} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	83
Obrázek 25: Struktura kationtu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	90
Obrázek 26: Termogravimetrická křivka pentahydrátu síranu měďnatého	91
Obrázek 27: Aparatura pro nitraci acetofenonu	94
Obrázek 28: Aparatura pro redukci 3-nitroacetofenonu cínem a v HCl	97
Obrázek 29: Aparatura pro přípravu bromethanu	100
Obrázek 30: Aparatura pro destilaci bromethanu.	101
Obrázek 31: Aparatura pro přípravu Grignardova činidla	108
Obrázek 32: Aparatura pro azeotropní destilaci	110
Obrázek 33: Aparatura pro azeotropní destilaci	111
Obrázek 34: Rotační vakuová odparka	112

Obrázek 35: Aparatura pro frakční destilaci za sníženého tlaku	113
Obrázky 36a–d: Dělení azobarviv pomocí sloupcové chromatografie	121
Obrázky 36e–h: Dělení azobarviv pomocí sloupcové chromatografie	122
Obrázky 36i–l: Dělení azobarviv pomocí sloupcové chromatografie	123
Obrázek 37: Schéma aparatury pro hydrogenaci kyseliny skořicové	134

Předmluva

Předkládaná skripta představují ucelený soubor návodů k laboratornímu cvičení C2200 Chemická syntéza – praktikum. Tento předmět vznikl inovací a sloučením dvou laboratorních cvičení z anorganické a organické chemie, která zahrnovala preparativní úlohy, ale svým obsahem již zaostávala za současnou praxí. Předmět je určen především studentům bakalářských studijních programů Chemie a Biochemie na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity.

Cílem autorů bylo vytvořit laboratorní cvičení, které by již nekladlo takový důraz na oddělování anorganické a organické chemie, ale seznámilo studenty spíše se základními syntetickými technikami a metodami, se kterými se mohou běžně setkat a které jsou v obou oborech podobné. Obsah jednotlivých úloh ukazuje na provázanost anorganické a organické syntézy, některé úlohy jsou vícestupňové preparace, kdy studenti mohou zpracovávat své vlastní preparáty, což je motivuje ke kvalitnější práci. Větší důraz je kladen i na analýzu a identifikaci získaných látek pomocí fyzikálně-chemických metod. Návody k úlohám jsou často doprovázeny obecnějšími a širšími informacemi o chemické podstatě prováděné reakce. Zapsaní studenti předmětu by již měli mít úspěšně absolvovaly předměty jako je Obecná chemie, Anorganická chemie a Organická chemie. Velká část návodů je doplněna fotografiemi využívaných aparatur, což umožní studentům snadnější a důkladnější přípravu na jednotlivé úlohy. K praktiku vznikl také dokument, který obsahuje spektrální charakteristiky připravovaných látek a stručný úvod do těchto spektrálních metod. Text je dostupný v elektronické podobě prostřednictvím Informačního systému MU.

Rádi bychom poděkovali prof. Ing. Miloši Sedlákovi, DrSc. a doc. Ing. Jiřímu Hanuskovi, Ph.D., jejichž připomínky přispěly ke zkvalitnění textu. Dále bychom rádi poděkovali p. Jiřímu Mikuláškově za zhotovení fotografií, Ing. Aleně Pálkové a dalším spolupracovníkům za připomínky k praktickému provedení návodů.

Doufáme, že nové praktikum a předkládaný studijní materiál přispějí ke zkvalitnění výuky studentů chemie a biochemie a že studenti získané dovednosti zúročí během práce na svých bakalářských a magisterských pracích a později i přímo v praxi.

Skripta vznikla 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.

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 jej 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.). **Nádoby s hořlavinami je zakázáno zahřívat přímým plamenem (i na síťce)**. 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 solí 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 použitá 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 děkánátu 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. Laboratorní deníky s nečitelnými záznamy budou 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 laboratoří 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

Na stránku předcházející samotným úlohám zkopírujte dvě tabulky s fyzikálně-chemickými vlastnostmi rozpouštědel a roztoků kyselin a zásad, kterou najdete na straně 20. Tabulku doplňte.

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. V přehledné tabulce uveďte molární hmotnosti použitých látek, hustoty kapalin, indexy lomu, teploty varu, koncentrace použitých roztoků.
6. Přípravné výpočty. Uveďte 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. Zápis v laboratorním deníku musí také obsahovat pozorování, jehož součástí by měly být výpočty a výsledky. Nejčastější výpočet se bude týkat praktického výtěžku preparace, přesto vždy uveďte, čeho se daný výpočet týká. Uveďte 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.
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 formou 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. Přípravenost 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.**

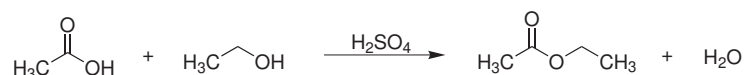
4. Znalosti principů všech procvičených úloh a vlastností připravených látek. Bezchybná znalost těchto výpočtů: stechiometrické výpočty, příprava, ředění a směšování roztoků, výpočet obsahu prvku ve sloučenině (teoretický i z výsledků analýzy), výpočet čistoty látky z výsledku analýzy.
5. Znalost názvosloví, 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 sekretářka Ústavu chemie.

Vzorová ukázka zpracování přípravy v laboratorním deníku a protokolu

Návod k úloze:

Příprava ethyl-acetátu

Reakce:



Postup:

Do baňky o objemu 100 cm³ nalijeme **0,1 mol** ethanolu a **6 cm³** koncentrované kyseliny sírové. Baňku ponoříme do olejové lázně a postavíme destilační aparaturu se zábrusy NZ 29/32. Na baňku nasadíme Claisenův nástavec opatřený sestupným chladičem, na nástavec dále nasadíme zábrusové jádro, přes jehož konec je přetažen kousek ustřížené pryžové hadice. Zábrusovým jádrem zavedeme do destilační baňky prodlouženou trubici příkapávací nálevky tak, aby její konec zasahoval pod hladinu kapaliny v baňce. Pryžová hadice by měla přilnout ke stěně trubice příkapávačky a zajistit tak těsnost spoje. Po sestavení aparatury začneme lázeň vyhřívat na **140 °C**. Mezitím si připravíme esterifikační směs složenou z **0,9 mol** ethanolu a **1 mol** kyseliny octové. Z dělicí nálevky nejdříve přidáme v jedné dávce **5 cm³** této směsi a zbytek esterifikační směsi přidáváme tak rychle, jak rychle destiluje vznikající ester. Surový ester protřepeme třikrát **20 cm³** 15% roztoku uhličitanu sodného, až se již neuvolňují bublinky plynu (**pozor na vyražení špuntu dělicí nálevky během protřepávání**). Pak následuje protřepání produktu s **20 cm³** nasyceného roztoku chloridu vápenatého a jeho vysušení bezvodým chloridem vápenatým. Surový produkt predestilujeme za použití aparatury s NZ 14/23 zábrusy. Sledujeme a zapisujeme teplotní průběh destilace. Stanovíme výtěžek, změříme index lomu a produkt analyzujeme pomocí plynové chromatografie.

Doplňující otázky:

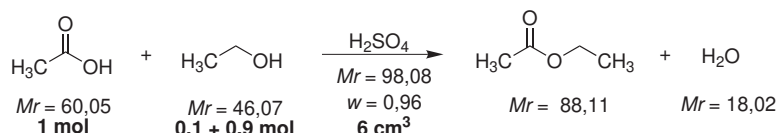
1. Proč promýváme surový ester nejprve roztokem uhličitanu sodného, potom nasyceným roztokem chloridu vápenatého?
2. Proč se esterifikační směs musí do reakční baňky příkapávat?
3. Jaký účel má vydestilování vzniklého esteru z reakční směsi?

Vzorový zápis v laboratorním deníku:

Ethyl-acetát

Datum: 17. srpna 2020

Ethyl-acetát připravíme kyselé katalyzovanou esterifikací kyseliny octové ethanolem:



Tabelované fyzikálně chemické vlastnosti:

Látka	<i>t.t.</i> /°C	<i>t.v.</i> /°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:

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

Kyselina octová:

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

Teoretický výtěžek produktu:

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

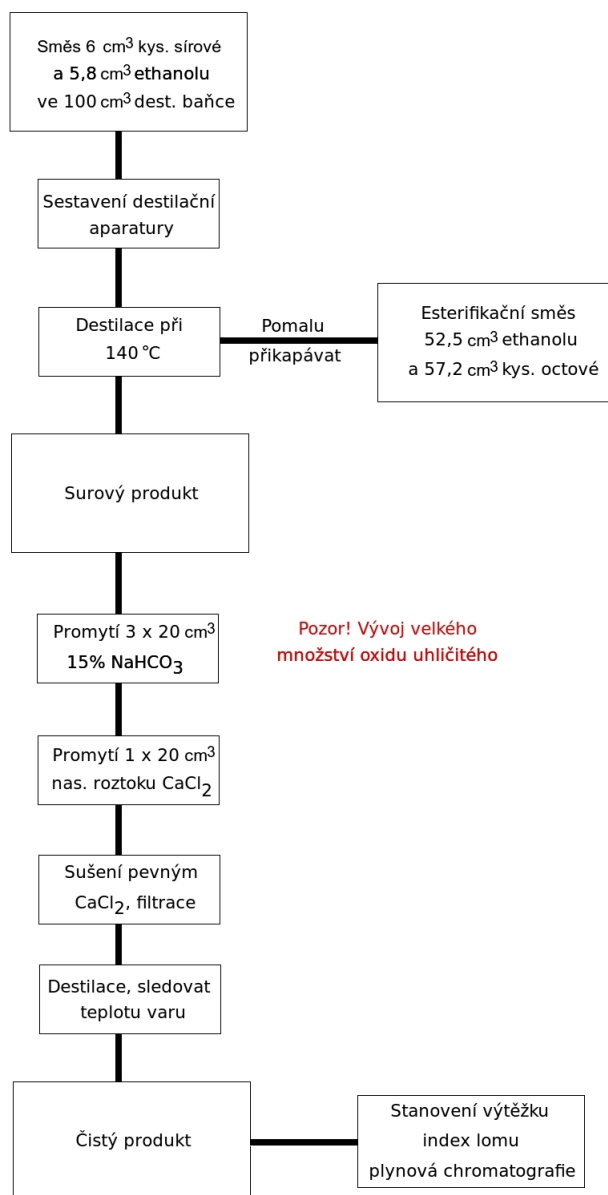
Odpovědi na doplňující otázky:

- Surový produkt je znečištěn nezreagovanou kyselinou octovou a ethanolem. Promytím surového produktu roztokem Na_2CO_3 odstraníme kyselinu octovou, nasycený roztok CaCl_2 na sebe váže ethanol.
- 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. Objem esterifikační směsi je také větší než objem destilační baňky, tudíž by se do ní ani nevešla.

3. Kyselé katalyzovaná esterifikace karboxylové kyseliny alkoholem je rovnovážná reakce, u které není výrazně posunuta rovnováha ve prospěch produktů. Odstraňováním 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 až 77 °C.
- Výtěžek čistého ethyl-acetátu je 47,5 g (53 %).
- Stanovený index lomu: 1,3738.
- Plynová chromatografie předestilovaného produktu 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 jednu neidentifikovanou nečistotu ($t_r = 3,76$ min, 0,2 %). Kyselina octová nebyla v produktu pomocí GC nalezena.

Vzorový protokol:

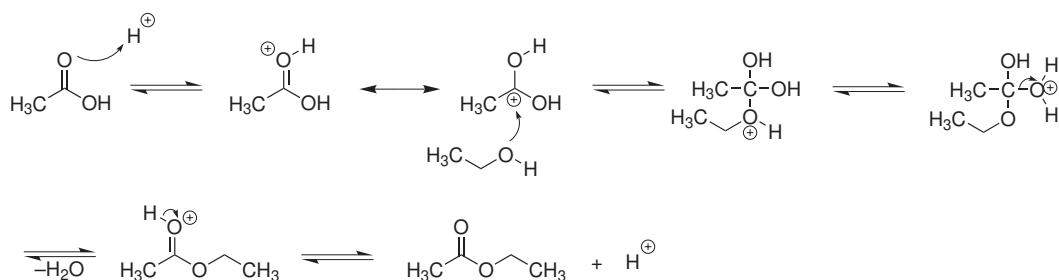
Ethyl-acetát

Jméno:

Hodnocení:

Datum: 17. srpna 2020

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}^{20}
Teoretický	Praktický	%		
88,11 g	47,50 g	53 %	75–77	1,3710

Závěr:

Kyselou katalyzovanou esterifikací kyseliny octové ethanolem jsem připravil 47,5 g ethyl-acetátu, což představuje 53 % teoretického výtěžku. Ethyl-acetát je těkává 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 nebo přítomností nečistot. Přiložený 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	$M/\text{g mol}^{-1}$	$t.v./^{\circ}\text{C}$	$\rho^{20}/\text{g cm}^{-3}$	n_{D}^{20}
Aceton					
Cyklohexan					
Diethylether					
Dichlormethan					
Dimethylsulfoxid					
Ethanol					
<i>n</i> -Hexan					
Methanol					
Petrolether			40–60		
Toluen					

Hustoty a koncentrace vodných roztoků

Látka	w	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$c/\text{mol dm}^{-3}$
H ₂ SO ₄	0,96		
	0,60		
HNO ₃	0,65		
HCl	0,35		
NH ₃	0,25		
	0,10		
H ₂ O ₂	0,30		
	0,06		

Příprava hydrogensíranu draselného

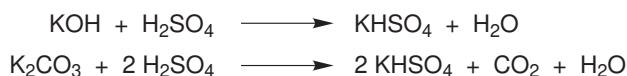
Reakce:

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 ($K_V = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$). 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 zabarvení 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. uhličitán 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 vyrovnaní 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 vícenásobných 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 cm^3 rozpustíme **15,0 g** K_2CO_3 v **15 cm³** vody a za stálého míchání přilejeme po malých dávkách dvojnásobek vypočítaného množství 60% roztoku H_2SO_4 . Obsah kádinky přitom silně kypí a zahřeje se téměř k varu. Po skončené reakci reaguje roztok silně kyselé. Přelijeme jej do kádinky (150 cm^3), ochladíme vodou a potom směsí voda + led na teplotu **0–2 °C**. Roztok ponecháme v ledové lázni minimálně **20 minut**. Vyloučený KHSO_4 odfiltrujeme na fritě a po důkladném odsátí a vymačkání matečného roztoku odlijeme filtrát do čisté kádinky k dalšímu zpracování. Potom promyjeme krystaly KHSO_4 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 KHSO_4 necháme vyschnout v otevřené nádobce, např. Petriho misce, v horkovzdušné sušárně při **100 °C**. K matečnému roztoku, který jsme před **promýváním krystalů** KHSO_4 přelili z odsávací baňky do kádinky, za míchání přilijeme **80 cm³** ethanolu a vysrážíme druhou frakci KHSO_4 , kterou opět odfiltrujeme, promyjeme a vysušíme, ale nebudeme ji mísit s první frakcí.

Kontrola čistoty:

Kontrolu čistoty KHSO_4 provedeme alkalimetrickou titrací roztoku KHSO_4 roztokem NaOH ($c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$). Na analytických vahách navážíme na lodičku vzorek KHSO_4 , navážku kvantitativně spláchneme přes nálevku vodou ze stříčky do odměrné baňky o objemu 100 cm^3 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 cm^3 a titrujeme roztokem NaOH ($0,1\text{ mol dm}^{-3}$) na fenolftalein do vzniku červenofialového zbarvení. Titraci provedeme třikrát. Velikost navážky volíme takovou, aby spotřeba roztoku NaOH o koncentraci $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ na titraci 20 cm^3 roztoku KHSO_4 byla v rozmezí **15–20 cm³**. Všechny údaje a výsledky uvedeme do tabulky.

Frakce	Navážka KHSO_4 /g	Faktor roztoku NaOH	Spotřeba roztoku 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 ethanolu 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 anionu. Na druhé straně, lze také hovořit o vytěšňování 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 příprava $CoCl_2 \cdot 6H_2O$).

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:

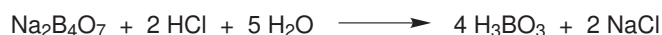
1. Proč je třeba promývat vyloučený $KHSO_4$ ledovou vodou a ethanolem?

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 anionu.
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.

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 vykristaluje 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 přípravu oxidu boritého a trimethyl-borátu!

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 ($\text{p}K_{\text{a}} = 9,25$), 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 ($\text{p}K_{\text{a}}$ chelátu s mannitem má hodnotu 5,15).

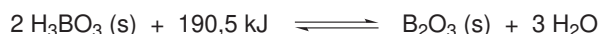
Doplňující otázky:

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 ?

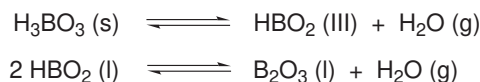
Příprava oxidu boritého

Reakce:

Ačkoliv je reakce elementárního boru s kyslíkem velmi exotermická ($\Delta H_{sl}^\circ(\text{B}_2\text{O}_3)$ je $-1273,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) a bor v kyslíku hoří, pro přípravu B_2O_3 tuto reakci nelze využít hned ze dvou důvodů. Prvým z nich tkívá 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 99,0–99,5 % je bor 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).

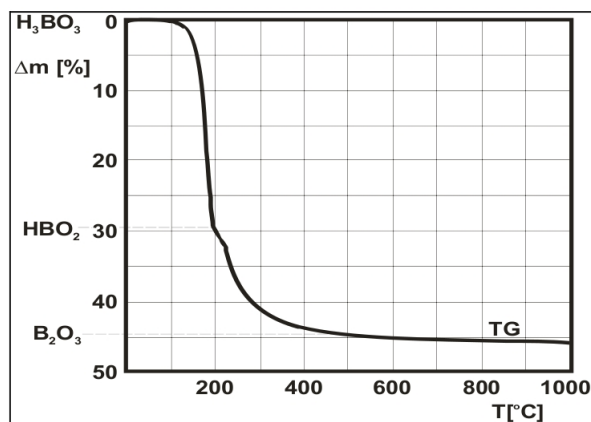


Dehydratace probíhá ve dvou krocích. Jak je patrné z průběhu termogravimetrické křivky (TG), za normálního tlaku se při teplotách nad 100°C nejprve tvoří kyselina hydrogenboritá (metaboritá), která teprve při $200\text{--}250^\circ\text{C}$ postupně uvolňuje další vodu a při dalším zahřívání až na 500°C 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 viskosní 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 rozetřít.

Je zajímavé, že bezvodý sklovitý B_2O_3 není možné zkrystalovat ani dlouhodobou temperací, ani očkováním krystalky B_2O_3 . Krystalický B_2O_3 lze získat například z taveniny B_2O_3 , jež obsahuje 8–15 % vody, několikanásobným zahříváním na 225 až 250°C v otevřené nádobě.



Obrázek 1: Termogravimetrická křivka pro dehydrataci H_3BO_3 .

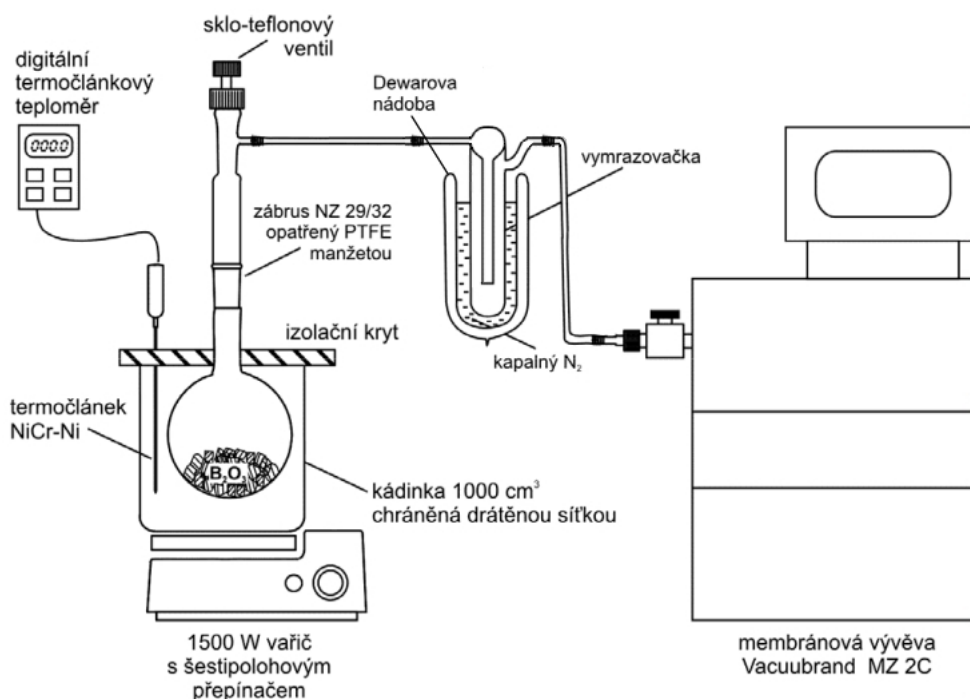
Postup:

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 cm^3 . Nádobku poté evakuujeme membránovou vývěvou na tlak **1,33 kPa**, uzavřeme ventil a zvážíme s přesností $0,01 \text{ g}$. Pak nádobku zavzdušníme, odpojíme adapter a do baňky vsypeme **$25,0 \pm 0,5 \text{ g}$** H_3BO_3 , kterou jsme připravili v předešlém praktiku. Po nasazení adapteru baňku opět evakuujeme a zvážíme, abychom zjistili přesné množství použité H_3BO_3 .

Nádobku s kyselinou boritou budeme zahřívat na vzdušné lázni vytvořené z kádinky (1000 cm^3), opatřené krytem z tepelně-izolačního keramického materiálu a vyhřívané elektrickým vařičem. Teplotu lázně budeme měřit termočlánekem NiCr-Ni, připojeným k digitálnímu termočlánekovému teploměru. Po sestavení aparatury podle vyobrazení nastavíme na membránové vývěvě cílový tlak **1,33 kPa** (10 Torr; Δp nastavíme na 2 Torr), vývěvu spustíme a baňku s H_3BO_3 budeme evakuovat. Pokud vývěva bude současně čerpat další aparaturu, je možné, že se vakua $1,33 \text{ kPa}$ nepodaří dosáhnout a tlak bude kolísat přibližně v rozmezí **1,33–4,00 kPa**. Konečný výsledek to sice neovlivní, ale doba potřebná k dehydrataci H_3BO_3 se prodlouží. Současně začneme zahřívat vzdušnou lázeň vařičem s přepínačem v poloze 4 a vymrazovačku počneme chladit kapalným N_2 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 H_2O 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 N_2 , aby v ní nezačal kondenzovat vzduch. Po vychladnutí nádobku s B_2O_3 opět zvážíme. Zjištěný

rozdílem mezi teoretickým a skutečným úbytkem H_2O při dehydrataci nám umožní vypočítat množství HBO_2 zbývajících v produktu a tudíž i zjistit výtěžek a čistotu připraveného B_2O_3 .

Připravený B_2O_3 ponecháme v dobře uzavřené baňce a použijeme jej k přípravě esteru $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$.

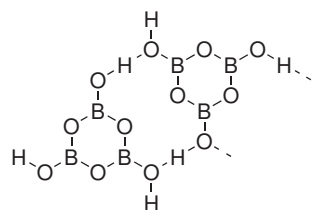


Obrázek 2: Schéma aparatury pro dehydrataci H_3BO_3 .

Vlastnosti:

Sklovitý B_2O_3 , který mimořádně obtížně krystaluje, je pravděpodobně tvořen vzájemně propojenými skupinami BO_3 , které vytvářejí převážně šestičlenné cykly $(\text{BO})_3$. Je zde tedy zachován základní strukturální 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 $-\text{B}=\text{O}$ a nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$ je pára tvořena výhradně monomerními molekulami $\text{O}=\text{B}-\text{O}-\text{B}=\text{O}$ s lomeným můstkem $\text{B}-\text{O}-\text{B}$. Oxid boritý je velmi hygroskopický a s vodou exotermicky reaguje za vzniku kyseliny borité. S alkoholy snadno tvoří estery a v alkalických hydroxidech 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.



Obrázek 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 cm⁻³) i teploty tání (176, 201 a 236 °C) při přechodu III→II→I.

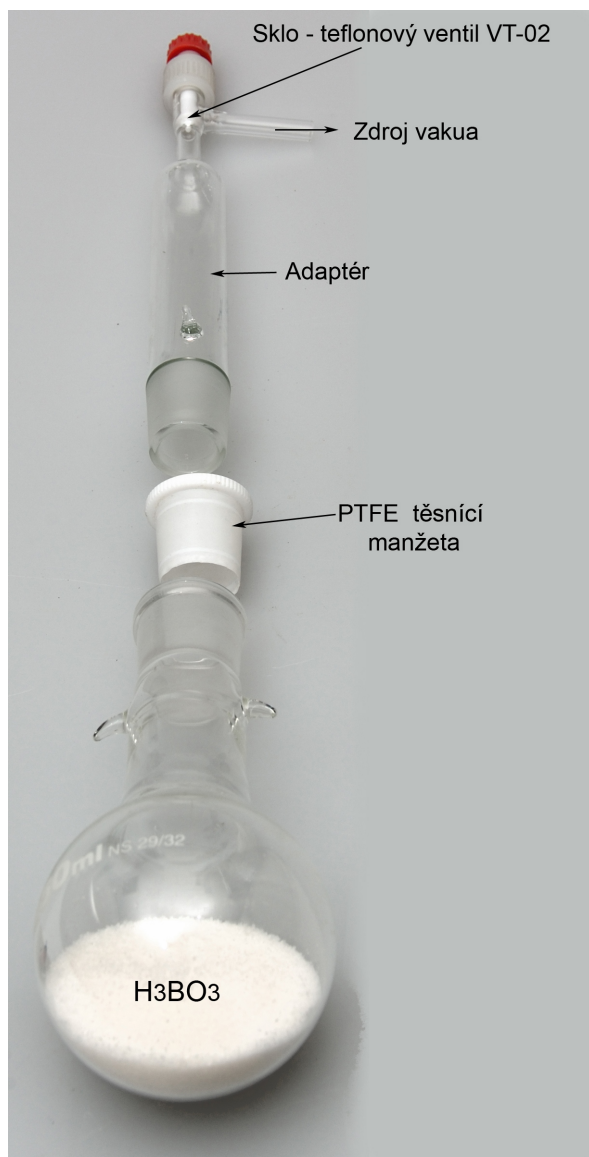
Doplňující otázky:

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 strukturní 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.



Obrázek 4: Příprava oxidu boritého termickou dehydratací H_3BO_3 za sníženého tlaku.



Obrázek 5: Část aparatury pro přípravu oxidu boritého.

Příprava trimethyl-borátu

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):



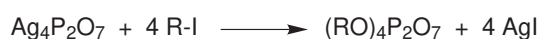
Rovnovážné konstanty takových esterifikačních reakcí jsou však obvykle dosti malé a v zájmu dosažení vyššího výtěžku esteru je proto zapotřebí posunout reakční rovnováhu doprava, ve prospěch tvorby esteru. Lze toho dosáhnout dvěma způsoby. Buď použijeme přebytek jednoho z eduktů anebo z reakční směsi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

Esterifikační reakce lze využít rovněž pro přípravu esterů minerálních kyselin, alkyl-nitritů, RONO, nebo alkyl-nitrátů, 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.



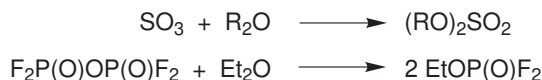
- Reakce halogenidů kyselin s alkoholáty:



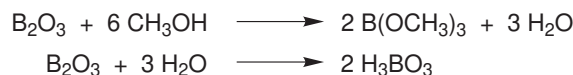
- Reakce anhydridů kyselin s alkoholy:



- 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.



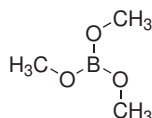
Oxid boritý je tedy v tomto případě nejen eduktem, nýbrž i dehydratačním činidlem, které zastupuje obvykle používanou kyselinu sírovou.

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 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 (Obrázek 7, str. 38). 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 (analogie hydrátu 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 (Obrázek 8, str. 39). 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 $B(OCH_3)_3$ jímáme jako frakci vroucí při **67–69 °C** do zvážené baňky.

Změříme index lomu obou frakcí a pomocí kalibračního grafu zjistíme obsah $B(OCH_3)_3$. Kalibrační přímku sestojíme s použitím hodnot indexů lomu $B(OCH_3)_3$ a CH_3OH . Obsah methanolu v produktu lze také stanovit pomocí plynové chromatografie.



Obrázek 6: Struktura $B(OCH_3)_3$.

Vlastnosti:

$B(OCH_3)_3$ je bezbarvá kapalina charakteristického zápachu, která se mísí s vodou i alkoholy v každém poměru. Ve vodě se hydrolyzuje za vzniku CH_3OH a H_3BO_3 . Hoří zeleným plamenem; za tlaku 101,325 kPa vře při 68,75 °C. Indexy lomu $B(OCH_3)_3$: $n_D^{20} = 1,3580$; $n_D^{25} = 1,3543$.

Komentář:

Pro práci s $B(OCH_3)_3$ je bezpodmínečně nutné používat **zcela suché sklo**. Při destilaci je třeba připojit na alonž v hlavě kolony sušící trubici s $CaCl_2$, jenž ester chrání před hydrolyzou vzdušnou vlhkostí.

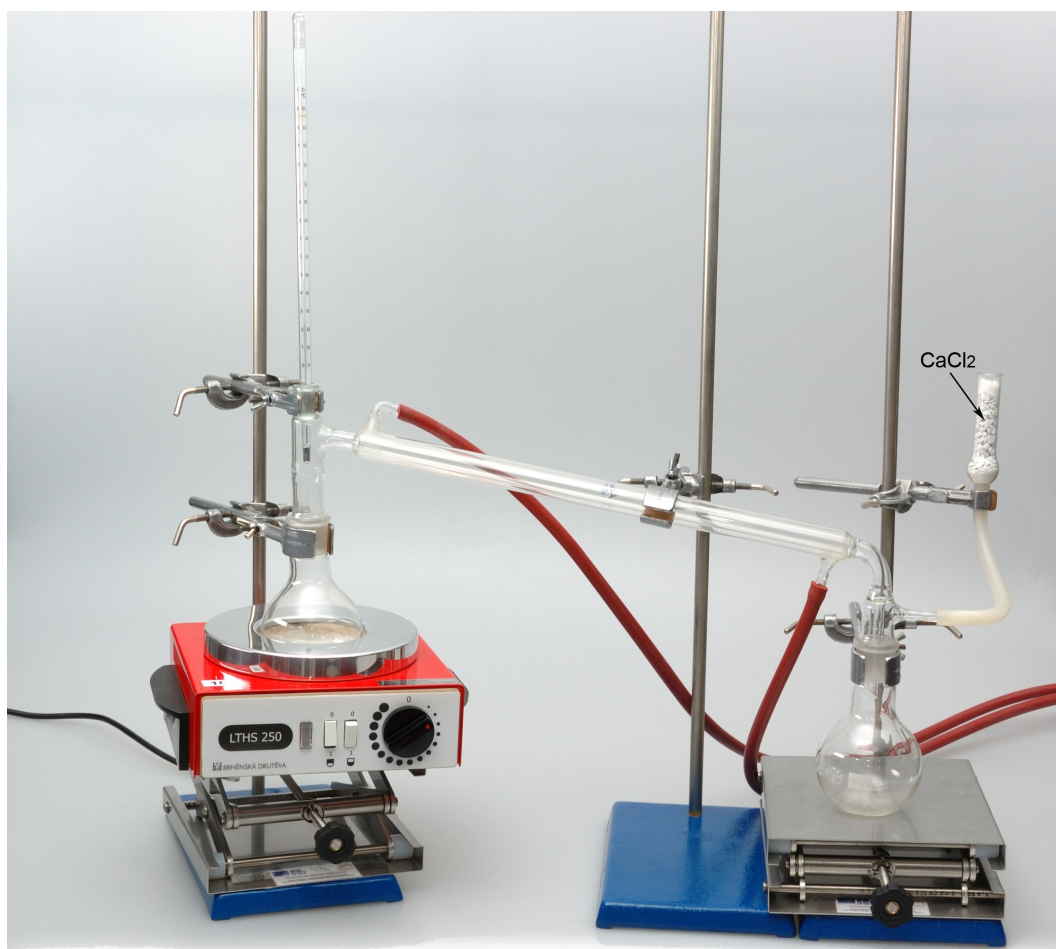
Pozor! Methylalkohol je jed, který i v malých dávkách poškozujze zrakový nerv a může způsobit slepotu. Při práci s ním je proto nutné zamezit vdechování par a resorpci kapaliny pokožkou. Stejná opatrnost je nezbytná i vůči $B(OCH_3)_3$, z něhož se CH_3OH uvolňuje při hydrolyze.

Index lomu CH_3OH : $n_D^{20} = 1,3288$; $t.v. = 64,7 °C$; $p = 13,026$ kPa (97,7 Torr) při 20 °C.

Doplňující otázky:

1. Jakými jinými způsoby by ještě bylo možné připravit $B(OCH_3)_3$? Porovnejte jednotlivé postupy z hlediska příměsí esteru.
2. Navrhněte různé metody pro syntézu $P(O)(OCH_3)_3$ a $Si(OC_2H_5)_4$ a průběh příslušných reakcí vyjádřete chemickými rovnicemi.
3. Pokuste se vypracovat podrobný mechanismus tvorby ethylesteru kyseliny octové při kyselé katalyzované reakci ethanolu s CH_3COOH .
4. Popište chemickými rovnicemi postupnou hydrolyzu esteru $(CH_3O)_2SO_2$.

5. Co se stane s CaCl_2 , ponecháme-li jej volně ležet na vzduchu?
6. Jaké další látky by bylo možno použít jako náplň do sušicí trubice?
7. Co je to azeotropní směs a jaké druhy azeotropních směsí známe?
8. Jakou látku lze použít jako protijed při včasném zjištění otravy methanolem?
9. Nakreslete obrázek destilační aparatury s Jantzenovou kolonou a podrobně popište funkci kolony v průběhu rektifikace.
10. Pojmenujte tyto estery: $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$, $\text{CH}_3\text{OP}(\text{O})\text{F}_2$, $\text{Si}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ a $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$.



Obrázek 7: Destilace směsi $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{OH}$.



Obrázek 8: Aparatura pro rektifikaci azeotropní směsi $B(OCH_3)_3 + CH_3OH$.

Příprava koordinačních sloučenin trojmocného kobaltu

Reakce:

Kationty Co^{3+} vytvářejí rozsáhle velkou skupinu koordinačních sloučenin, kterými jsou v převážné 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 kation $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 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 kation Co^{3+} je stabilizován v hexaaminkobaltitém 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 pentaamminkobaltitých sloučenin:

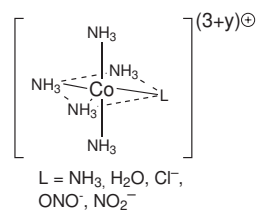


y znamená náboj ligandu, $y = 0$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$) nebo $y = -1$ ($\text{L} = \text{ONO}^-, \text{NO}_2^-, \text{Cl}^-$).

Chloridy pentaamminkobaltitých 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

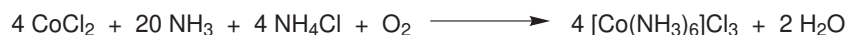


Chlorid hexaaminkobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

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 (25%) roztoku amoniaku. Promývací láhev s reakční směsí spojíme přes prázdnou promývačku (pojistka proti vniknutí reakční směsí do zdroje vakua) se zdrojem vakua a reakční směsí prosáváme **nejméně** po dobu **30 minut** mírným proudem vzduchu (Obrázek 9, str. 46). 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 směsí v podobě světle hnědých krystalků. 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 tak, že směs na filtru převrstvíme malým množstvím 1% roztoku HCl , vzniklý roztok odsajeme a tento postup opakujeme do rozpustění komplexní soli. Zbytky produktu, které ulpěly v reakční lahvi, můžeme také vypláchnout tímto horkým roztokem HCl a odsát na Büchnerově nálevce. 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 směsí na teplotu **1–2 °C** odfiltrujeme na Büchnerově nálevce. Po promytí **20 cm³** ethanolu vysušíme preparát při **100 °C**.

Vlastnosti:

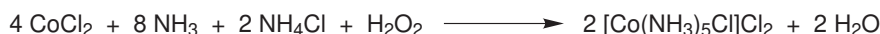
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ je žlutohnědá krystalická látka, která je stálá na vzduchu a ve vodě rozpustná.

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 trojhrdlé baňce o objemu 250 cm^3 rozpustíme za míchání magnetickou míchačkou bez zahřívání **5,00 g** NH_4Cl ve **30 cm^3** koncentrovaného (25%) vodného roztoku amoniaku. Do vzniklého roztoku vneseme za stálého míchání postupně po malých dávkách **10,00 g** $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sestavíme aparaturu tak, že k baňce připojíme zpětný chladič, do jednoho bočního vývodu upevníme přikapávací nálevku a do druhého vývodu teploměr uchycený v zábrusovém jádře tak, aby bylo možno sledovat teplotu reakční směsi (Obrázek 10, str. 47). Do reakční směsi poté přidáme po kapkách z přikapávací nálevky celkem **$8,0 \text{ cm}^3$** 30% roztoku H_2O_2 . 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 z přikapávací nálevky celkem **30 cm^3** koncentrovaného roztoku HCl . Reakční směs se při tom zahřeje. Mírným zahříváním na míchačce udržujeme reakční směs ještě **15 minut** při teplotě **$55\text{--}65^\circ\text{C}$** (kontrolujeme teploměrem) a mícháme. Poté horkou směs přelijeme z baňky do kádinky, kde ochlazením na laboratorní teplotu dojde k vyloučení produktu. Produkt odfiltrujeme na fritě, promyjeme $2 \times$ ledovou vodou a $1 \times$ ethanolem (při odpojení 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 H_2O_2 je silná žíravina. Nenasávejte jej 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
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	zlatohnědá	4	3
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	fialová	3	2
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	zelená	2	1
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	zelená	0	0

2. Nakreslete a pojmenujte všechny izomery komplexů $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ a $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.
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, šřavelan, 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 míchače 40 cm^3 10% vodného roztoku amoniaku na teplotu **maximálně $70 \text{ }^\circ\text{C}$** . Za míchání pomalu nasypeme **2,50 g** rozetřeného $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ a směs dále zahříváme a mícháme asi **30 minut** do úplného rozpuštění na čirý tmavočervený roztok. Horký roztok přefiltrujeme na rychlofiltrační nálevce během **1 minuty** do kádinky. Vzniklý roztok ochladíme na $10 \text{ }^\circ\text{C}$ a pak do něho pomalu po kapkách přidáváme roztok HCl ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) až do neutrální reakce (asi **40–50 cm^3** roztoku HCl o koncentraci 2 mol dm^{-3}). Teplotu udržujeme stále na $10 \text{ }^\circ\text{C}$ a pH kontrolujeme univerzálním indikátorovým papírkem. K roztoku přidáme **2,50 g** rozetřeného NaNO_2 a přilijeme pomalu **2,5 cm^3** vodného 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, vypočítáme výtěžek reakce a změříme infračervené spektrum pro potvrzení přítomnosti nitrito skupiny.

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 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 (25%) roztoku amoniaku. Vzniklý roztok ochladíme ve směsi voda + led, přidáme k němu **10 cm^3** 35% 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

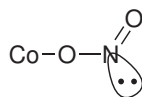
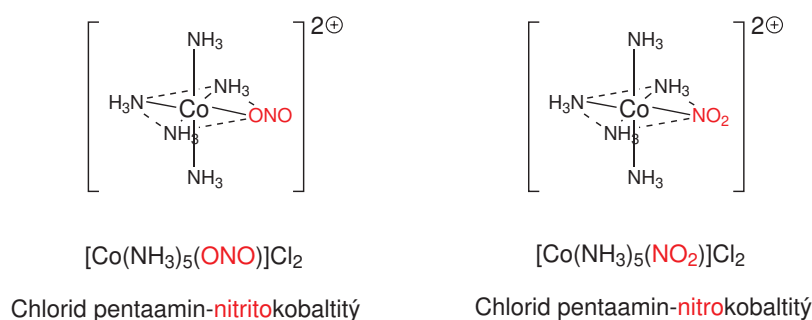
malé fritě, promyjeme 10 cm^3 vychlazeného ethanolu a vysušíme na vzduchu při laboratorní teplotě. Zvážíme získaný produkt, vypočítáme výtěžek reakce a změříme infračervené spektrum pro potvrzení přítomnosti nitro skupiny.

Vlastnosti:

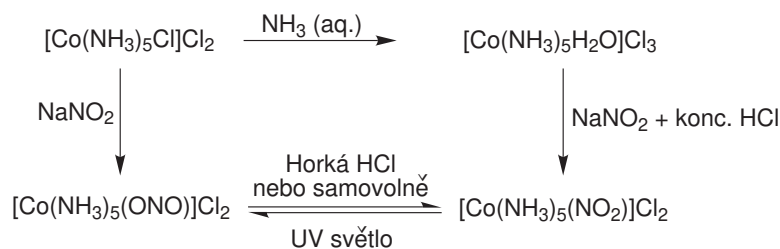
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ je skořicově oranžová krystalická látka. Její rozpustnost ve vodě je čtyřikrát větší než rozpustnost $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$.

Vazebná izomerie

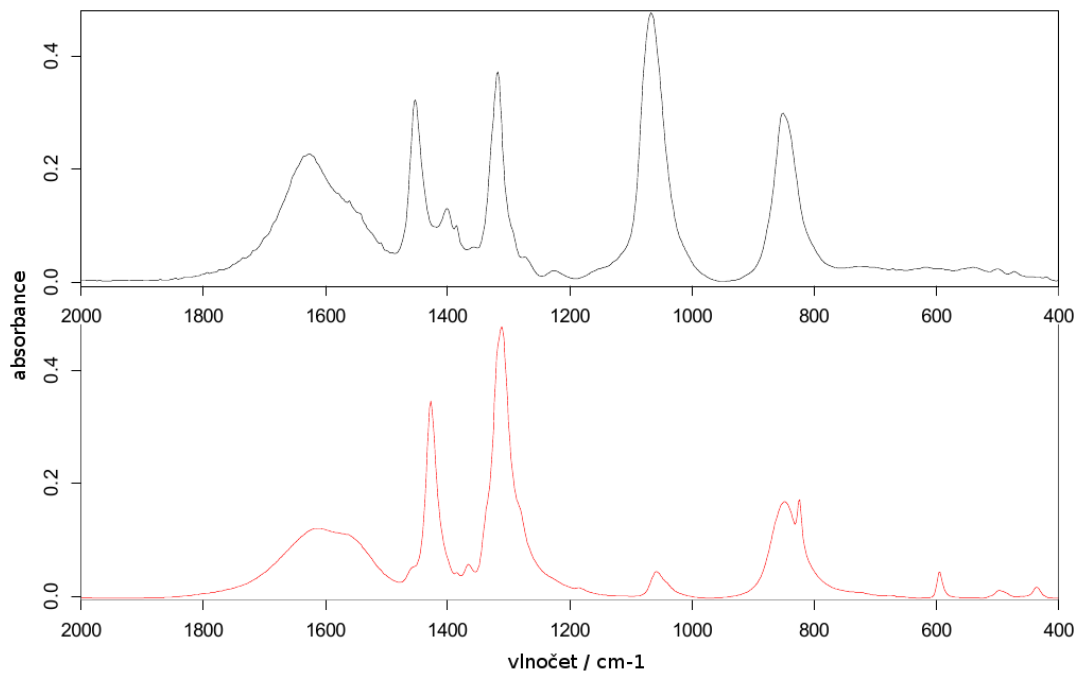
Vazebná izomerie je velmi dobře demonstrována na dvojici izomerů s ligandem NO_2^- , který může použít k donor-akceptorové vazbě na centrální atom kobaltu buď atom kyslíku nebo atom dusíku:

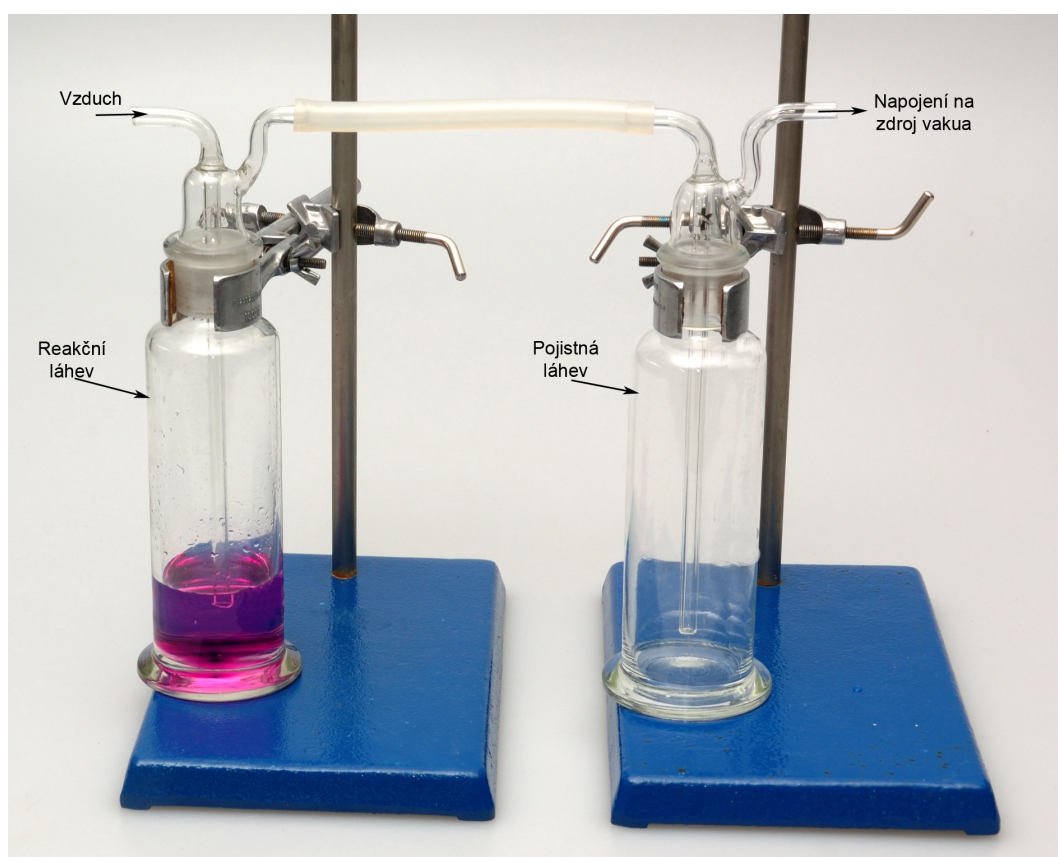


Oba izomery – chlorid pentaamin-nitritokobaltitý a chlorid pentaamin-nitrokobaltitý – lze připravit podle následujících rovnic:

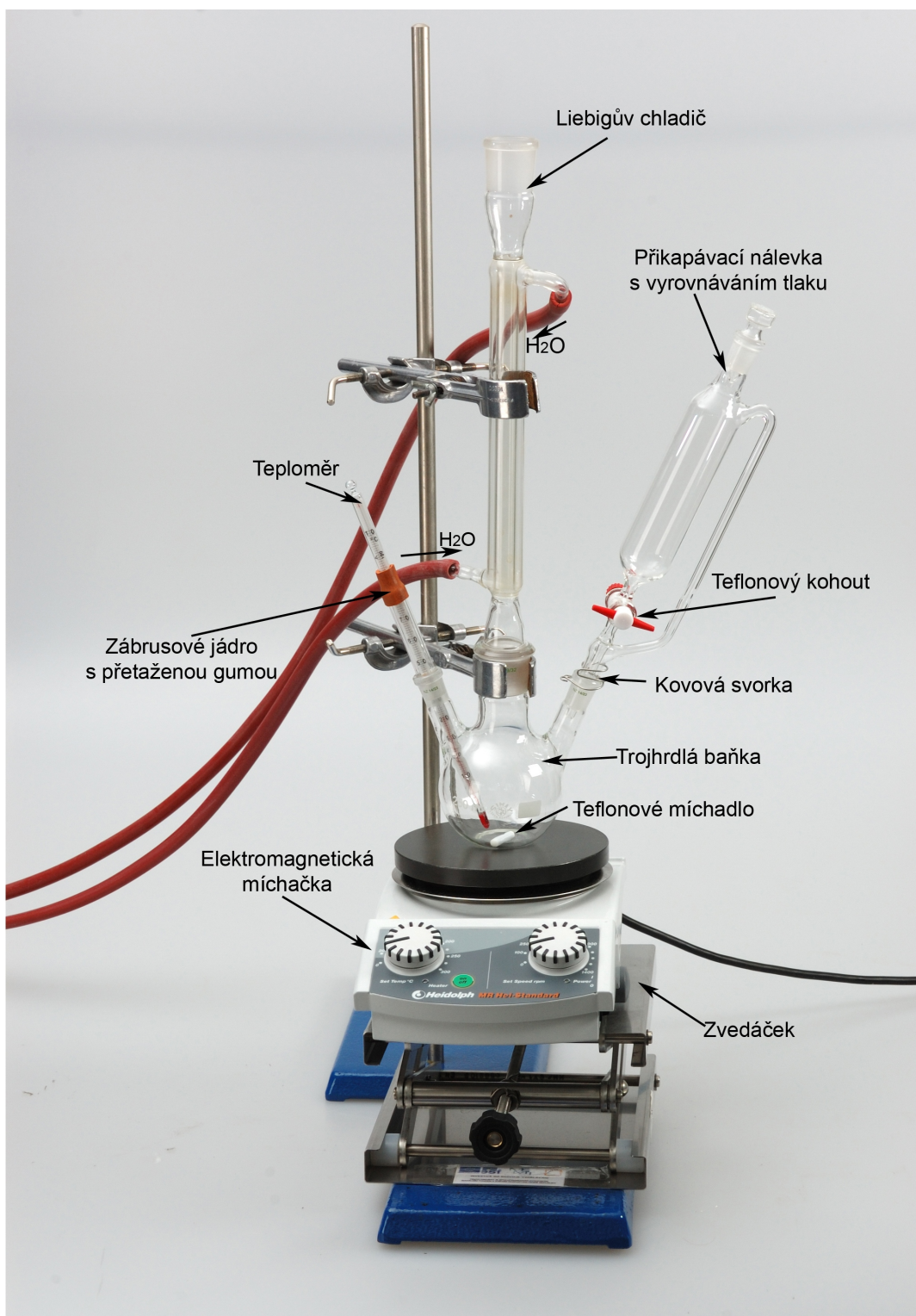


Izomery můžeme rozlišit pomocí infračervené spektroskopie. Následující obrázek ukazuje infračervená spektra $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ (horní) a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ (dolní).





Obrázek 9: Aparatura pro přípravu chloridu hexaaminkobaltitého.



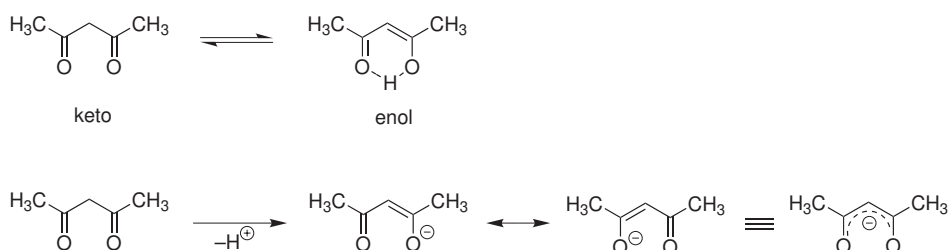
Obrázek 10: Aparatura pro přípravu chloridu pentaamin-chlorokobaltitého.

Příprava acetylacetonátových komplexů kovů

V této úloze dostane student za úkol připravit dva ze šesti uvedených acetylacetonátových komplexů – $[M(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_n]$, $M = \text{Cr, Fe, Co, Cu, Mn, Al}$, $n = 2, 3$. Jeden z produktů rekrystalizuje a stanoví teplotu tání čistého i surového produktu. Na závěr provede každý student tenkovrstvou chromatografi svých produktů a jejich směsi.

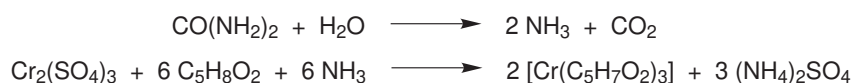
Reakce:

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 ($\text{p}K_{\text{a}}$ ve vodě je 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 neobvyčejně 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 .



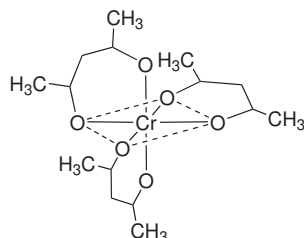
Izolace komplexů $M(\text{acac})_n$ z reakčních směsí je většinou založena na jejich nízké rozpustnosti ve vodě. Jsou-li ostatní složky reakční směsi rozpuštěny, postačí produkt odfiltrovat. V opačném případě lze použít extrakci chloroformem. Surový preparát lze přecistit rekrystalizací z ethanolu, diethyletheru,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

Oktaedrické komplexy typu $M(\text{acac})_3$ existují ve formě dvou enantiomerů (optických antipodů), 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 vinná či SiO_2).

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 cm^3 ve **100 cm^3** vody, k roztoku přidáme **10,0 g** močoviny a **$3,1 \text{ cm}^3$** 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, produkt promyjeme **$3 \times 30 \text{ cm}^3$** 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 cm^3 a přidáme **50 cm^3** cyklohexanu. Do baňky vložíme magnetické teflonové míchadlo, připojíme zpětný 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 cm^3) obsahující **5 cm^3** 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, v tomto případě jsou na atom chromu vázány přes kyslíkové atomy tři dvojjazné 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 cm³** vody v Erlenmeyerově baňce (250 cm³). Roztok mícháme magnetickým míchadlem a přidáváme pomalu po kapkách (po dobu **15 minut**) **3,80 g** acetylacetonu v **10 cm³** methanolu. Roztok se zbarví temně červeně. Dále přidáme po kapkách během **5 minut** roztok **5,14 g** octanu sodného v **15 cm³** vody. Začne se vylučovat světle červená sraženina. Reakční roztok stále mícháme, zahřejeme na **80 °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 × 10 cm³** ledové vody a vysušíme 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 (25 cm³) a přidáme **3 cm³** 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 °C**. V zatavené kapiláře stanovíme na bodotávku teplotu tání rekrystalovaného komplexu.

3. Komplex kobaltitý

Navážíme **2,50 g** CoCO_3 do Erlenmeyerovy baňky (100 cm³) a přidáme **20 cm³** acetylacetonu. Hrdlo baňky zakryjeme malým hodinovým sklíčkem a reakční směs zahřejeme asi na **90 °C** a mícháme magnetickým míchadlem. Po kapkách přidáváme **50 cm³** 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 °C**.

Rekrystalizace:

Do **10 cm³** toluenu přidáme **0,3 g** surového produktu a zahřejeme asi **5 minut** na horké vodní lázni pod zpětným chladičem. Zbytek nerozpuštěné látky necháme usadit a dekantujeme tmavý roztok přes malou nálevku s kouskem vaty do baňky o objemu 100 cm³. Roztok znovu zahřejeme na vodní lázni a přidáme **20 cm³** petroletheru. Ochladíme ve studené vodě a pak **15 minut** v ledové lázni. Produkt odfiltrujeme a promyjeme **50 cm³** 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 cm³ ve **25 cm³** vody a mícháme magnetickým 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. K baňce připojíme zpětný chladič. Zahřejeme směs 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 přídavku 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 připojíme zpětný chladič. 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 (v laboratoři jsou k dispozici jsou pro tuto úlohu

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) rozpustíme v zábrusové baňce o objemu 250 cm^3 ve **100 cm^3** vody, k roztoku přidáme **$10,0 \text{ g}$** močoviny a **$3,1 \text{ cm}^3$** acetylacetonu. Reakční směs mírně zahříváme topným hnízdem pod zpětným chladičem po dobu **$1,5 \text{ hodiny}$** . Po ochlazení směsi vyloučený bílý $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ odfiltrujeme na fritě, promyjeme **$3 \times 30 \text{ cm}^3$** vody a pak prosáváme vzduch pomocí vodní vývěvy po dobu **15 minut** . Produkt dále sušíme **30 minut** v sušárně při **110°C** .

Rekrystalizace:

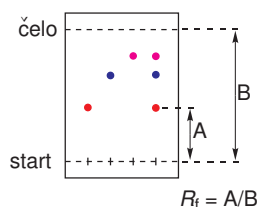
Navážíme **$0,5 \text{ g}$** surového produktu do Erlenmeyerovy baňky o objemu 100 cm^3 a přidáme **50 cm^3** cyklohexanu. Do baňky vložíme magnetické teflonové míchadlo, k baňce připojíme zpětný chladič a zahříváme směs za míchání k varu na magnetické míchačce po dobu **5 minut** . Baňku sejme z míchačky, suspenzi necháme usadit a roztok dekantujeme do suché Erlenmeyerovy baňky (100 cm^3) obsahující **5 cm^3** 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 (SiO_2) nebo alumina (Al_2O_3) nanosená 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.

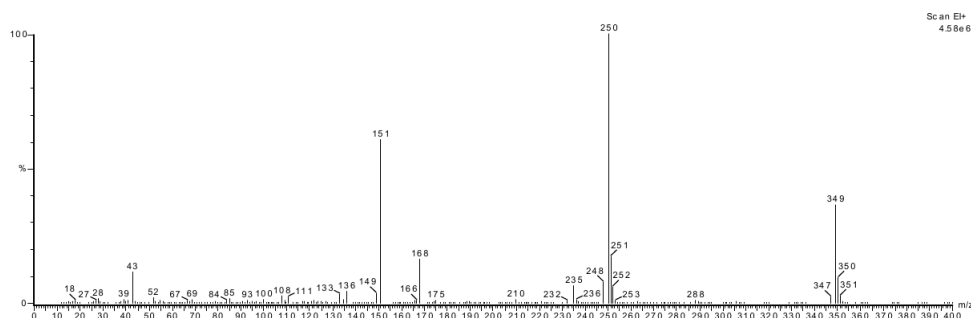
Do chromatografické nádoby nalijeme vyvíjecí směs obsahující **99 objemových dílů** dichlormethanu a **1 díl** methanolu. Chromatografii provedeme na tenké vrstvě silikagelu. Z destičky Silufolu (hliníková folie s vrstvou silikagelu + pojídlo škrob) vystříháme proužek **$5 \times 10 \text{ cm}$** . Obyčejnou tužkou vyznačíme asi **$1,5 \text{ cm}$** od okraje linii startu (nepoškodit vrstvu silikagelu – na tužku netlačte!) a na ní 5 startovních bodů. Připravíme si roztoky rekrystalizovaných a surových produktů a tyto roztoky nanese na čtyři startovní body. Roztoky na chromatogram nanese pomocí tenkých kapilár (vnitřní průměr kapiláry asi $0,3 \text{ mm}$) nasycené roztoky komplexů v **$0,5 \text{ cm}^3$** CH_2Cl_2 , které jsme si připravili na kapkovací destičce: *Cr* jednu kapku, *Co* 3 kapky, *Cu* 5 kapek. Další kapku roztoku nanášíme na chromatogram vždy až po zaschnutí předchozí skvrny. Průměr skvrny by neměl být větší než 3 mm . Na pátý startovní bod (situovaný nejlépe uprostřed) nanese směs roztoků dvou rekrystalizovaných komplexů. 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 vyskytujících skvrn.

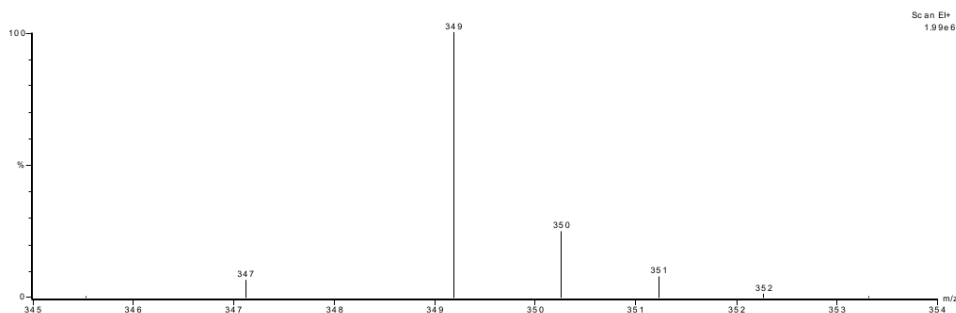


Doplňující otázky:

- 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 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$.

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

Příprava hexahydrátu chloridu kobaltnatého

Reakce:

Základy koordinační chemie přechodných kovů byly položeny na přelomu devatenáctého a dvacátého 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:

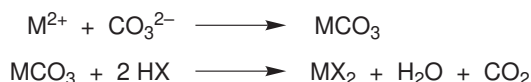


Zásaditý uhličitan kobaltnatý připravíme srážením roztoků kobaltnatých solí roztoky uhličitanů alkalických kovů, například:



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 .

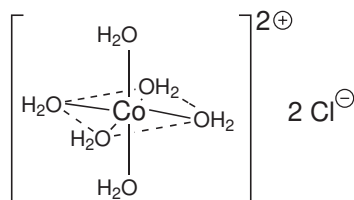
Postup:

V kádince o objemu 800 cm^3 rozpustíme ve **200 cm^3** 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 cm³** vody a znovu provedeme dekantaci. Nakonec sraženinu odfiltrujeme na **velké** Büchnerově nálevce (vnitřní průměr nejméně 10 cm) a na nálevce ji několikrát promyjeme vodou. Sraženinu vyklopíme do kádinky o objemu 800 cm³ 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 skončené reakci směs přefiltrujeme a filtrát zahustíme na pískové lázni ke krystalizaci (Obrázek 11, str. 57). Vzhledem k vysoké rozpustnosti $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve vodě (1430 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 0–100 °C tři krystalické hydráty: pod 48 °C krystaluje $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (růžový), mezi 48–57 °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 °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:

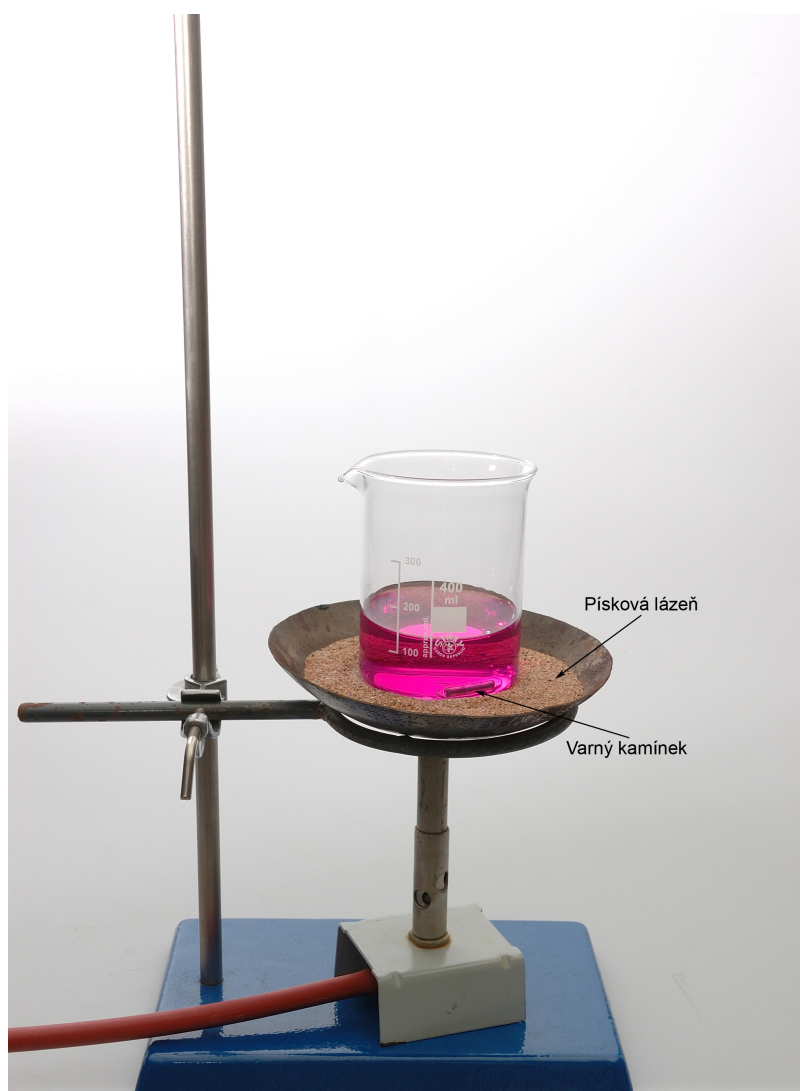
- Dusičnan kobaltnatý by bylo možné převést na chlorid rovněž pomocí iontoměniče. Na katexu v H^+ -cyklu lze zachytit Co^{2+} , jenž bychom poté vymyli roztokem kyseliny chlorovodíkové. Nevýhodou je zde zejména omezená kapacita katexu, takže zpracování větších množství $\text{Co}(\text{II})$ -solí by 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 $\text{Co}(\text{II})$. 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 přecistit sublimací ve vakuu při 600°C .

Doplňující otázky:

- Pro komplexy $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ nakreslete energetický diagram jejich *d*-orbitalů.
- 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?



Obrázek 11: Odpařování rozpouštědla z roztoku chloridu kobaltnatého.

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.



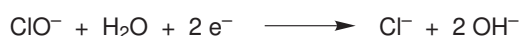
Poněvadž při uvedeném postupu vzniká chlorečnan pouze z 1/6 výchozího množství chloru, jsou moderní průmyslové postupy založeny na elektrolýze roztoků chloridů v elektrolyzérech bez diafragmy. Na anodě uvolňovaný Cl_2 přitom reaguje s hydroxidovými anionty vznikajícími v prostoru katody a pH reakční směsi je plynule upravováno na hodnotu 6,0 až 6,5, což odpovídá molárnímu poměru HClO ku 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.

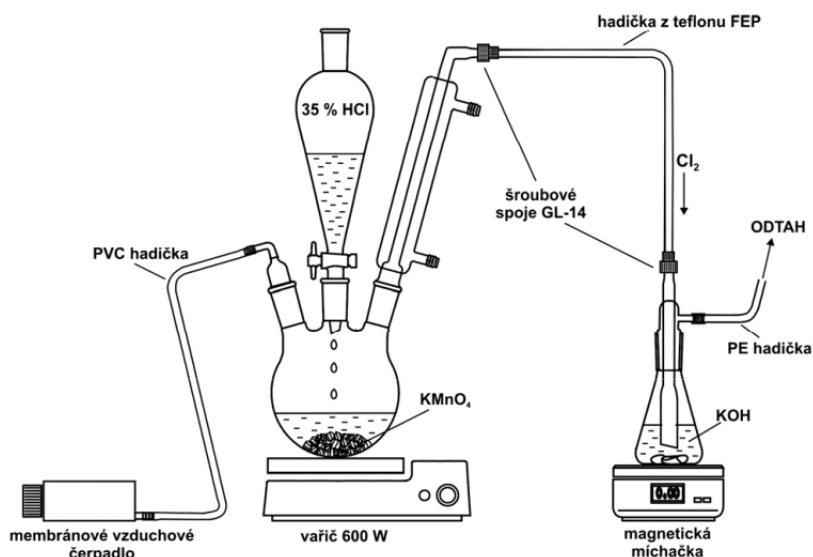
Průmyslově se takto vyrábí téměř výhradně NaClO_3 , z něhož lze získat KClO_3 konverzí s chloridem draselným.



Pro přípravu chlorečnanů jiných kovů je buď možné využít podvojně záměny mezi ve vodě rozpustným $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ a příslušným síranem nebo lze reakcí $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 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 cm^3 se zábrusem nejprve rozpustíme **30 g KOH** v **50 cm^3** 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. **Je bezpodmínečně nutné dodržet pořadí a orientaci těsnících kroužků podle obrázků 13 a 14 na str. 62!** Není-li FEP trubička s integrálními fitinkami k dispozici, nahradíme ji FEP trubičkou s navlečenými krátkými hadičkami z PVC na obou koncích.



Obrázek 12: Schéma aparatury pro přípravu chlorečnanu draselného.

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 cm³) navážíme **18,5 g** práškového KMnO₄ a dělicí nálevku naplníme **82 cm³** 35% HCl. Boční hrdlo, do kterého vede hadička ze vzduchového čerpadla, uzavřeme nejdříve zábrusovou zátkou NZ 14/23 a do baňky napustíme tolik kyseliny, aby byl smáčen veškerý manganistan. Poté připojíme vzduchové čerpadlo na boční hrdlo baňky a reakční směs začneme opatrně zahřívát vaříčem. Až dosáhneme zřetelného vývoje chloru, začneme pomalu přikapávat zbývající HCl. Rychlost přidávání kyseliny přitom regulujeme tak, aby se veškerý vyvinutý Cl₂ stačil pohltit v míchaném roztoku hydroxidu, který se uvolněným reakčním teplem postupně ohřeje až na **50–60 °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 vaříč, odpojíme vzduchové čerpadlo od aparatury a boční hrdlo baňky uzavřeme skleněnou zábrusovou zátkou. K reakční směsi přidáme **20 cm³** vody, odstraníme PE sáček a do hrdla baňky vložíme nálevku, která funguje jako vzdušný chladič. Následně roztok po dobu **5 minut** zahříváme na teplotu **100 až 110 °C** abychom veškerý chlornan převedli na chlorečnan. Poté roztok přelijeme do kádinky o objemu 150 cm³, ponecháme zchladnout na teplotu laboratoře a nakonec, za stálého míchání, ochladíme ledovou lázní na teplotu **1–2 °C**. Po **10 minutách** stání vyloučené krystalky rychle odsajeme na vychlazené fritě S2, vymačkáme z nich matečný roztok a vysušíme je při **115 °C**. Zjistíme výtěžek surového produktu (směs KClO₃ a KCl) a porovnáme s vypočítaným množstvím s uvážením rozpustnosti obou solí a celkového množství vody v reakci.

Po zjištění výtěžku surový produkt (směs KClO₃ a KCl) rozpustíme ve **40 cm³** vody (je-li získané množství surového produktu nižší než teoretický výtěžek, objem vody pro rekrystalizaci úměrně snížíme) při **70 °C** a získaný roztok ponecháme **15 až 20 minut** volně chladnout. Poté jej v ledové lázni vychladíme na **1–2 °C**, rekrystalovaný KClO₃ odsajeme na fritě a rychle promyjeme **20 cm³** ledové vody. Po vysušení při **115 °C** preparát zvážíme a zkontrolujeme jeho čistotu kvalitativní zkouškou na přítomnost chloridových aniontů. Výtěžek srovnáme s vypočítaným teoreticky získatelným množstvím KClO₃ s uvážením rozpustnosti KClO₃ a KCl a celkového množství vody použitého pro rekrystalizaci a promytí.

Přítomnost iontů Cl⁻ ověříme tak, že ve zkumavce k roztoku **0,05–0,10 g** KClO₃ ve **2 cm³** vody přidáme několik kapek 1% roztoku AgNO₃. 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 °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.

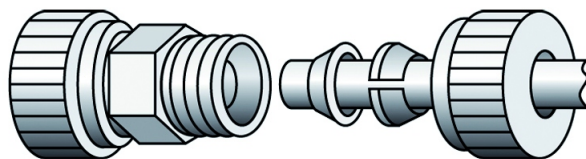
Doplňující otázky:

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.

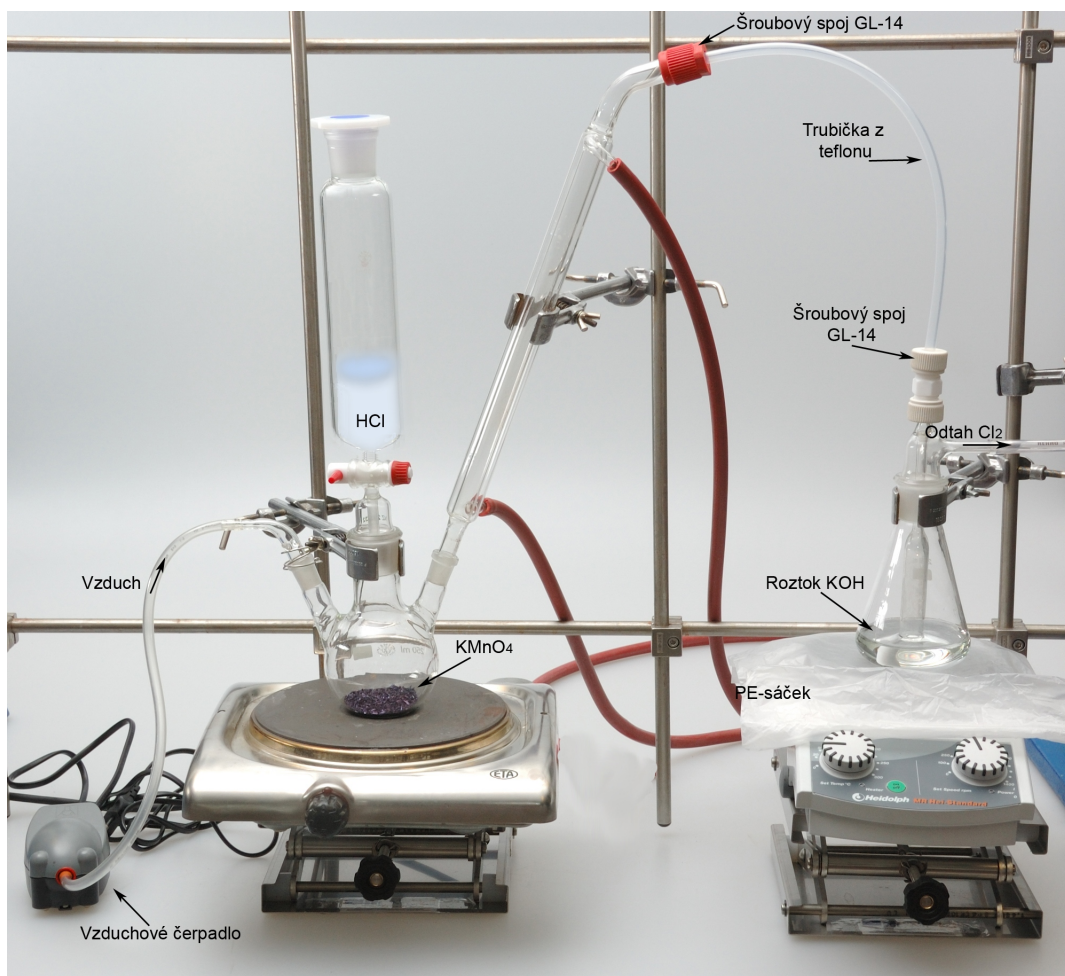
10. Průběh rozpouštění ClO_2 ve zředěném vodném roztoku KOH vyjádřete chemickou rovnicí a určete o jaký typ reakce se jedná.



Obrázek 13: 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. Teplotní rozsah použitelnosti je -50 až $+150$ °C, tlakový 0–10 bar. Materiálem exponovaným médiu je PTFE. Převzato s laskavým svolením Bohlender GmbH, www.bohlender.de.



Obrázek 14: Teflonové fitinky BOLA pro spojování trubic o vnějším \varnothing 4,0 až 16,0 mm se vyrábějí pro 8 různých průměrů. Teplotní rozsah použitelnosti je -200 až $+250$ °C, tlakový 0–5 bar. Materiálem exponovaným médiu je PTFE. Převzato s laskavým svolením Bohlender GmbH, www.bohlender.de.



Obrázek 15: Příprava chlorečnanu draselného.

Příprava ferrocenu

Příprava cyklopenta-1,3-dienu

Reakce:

Cyklopenta-1,3-dien není stabilní sloučeninou, podléhá samovolně dimeraci až polymeraci. Před započítím úlohy je vždy proto potřeba cyklopenta-1,3-dien připravovat čerstvý tepelným krakováním svého dimeru (dicyklopentadienu). Reakci provádějí studenti společně pod vedením technika.



Postup:

Do destilační baňky se zábrusem NZ 14/23 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 uchováваме až do použití v ledové lázni nebo lednici, měli bychom jej zpracovat do 1 až 2 hodin od přípravy.

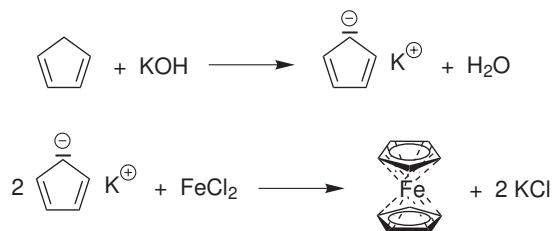
Cyklopenta-1,3-dien je těkává látka pronikavého nepříjemného zápachu, proto s ní pracujeme pouze v digestoři a snažíme se zamezit jejímu úniku do prostředí laboratoře!

Vlastnosti:

Cyklopenta-1,3-dien je kapalina o hustotě 0,80 g cm⁻³.

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 míchačce. 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 ($c = 6 \text{ mol dm}^{-3}$) s **20 g** ledu. Po skončení reakce obsah baňky **pomalů** nalijeme na směs ledu a HCl a baňku propláchneme směsí **3 cm³** roztoku HCl ($c = 6 \text{ mol dm}^{-3}$) s **6 g** ledu. Směs v kádince mícháme dalších **15 minut**. Při všech operacích dbáme, aby se teplota směsi 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 také teploty tání surového, rekrystalizovaného i přesublimovaného produktu v zatavené skleněné kapiláře. Tabulovaná hodnota teploty tání ferrocenu je 173–174 °C, pokud naměříme teplotu čistěného produktu tání nižší než 171 °C, není čistota produktu dostatečná a musíme opakovat rekrystalizaci nebo sublimaci.

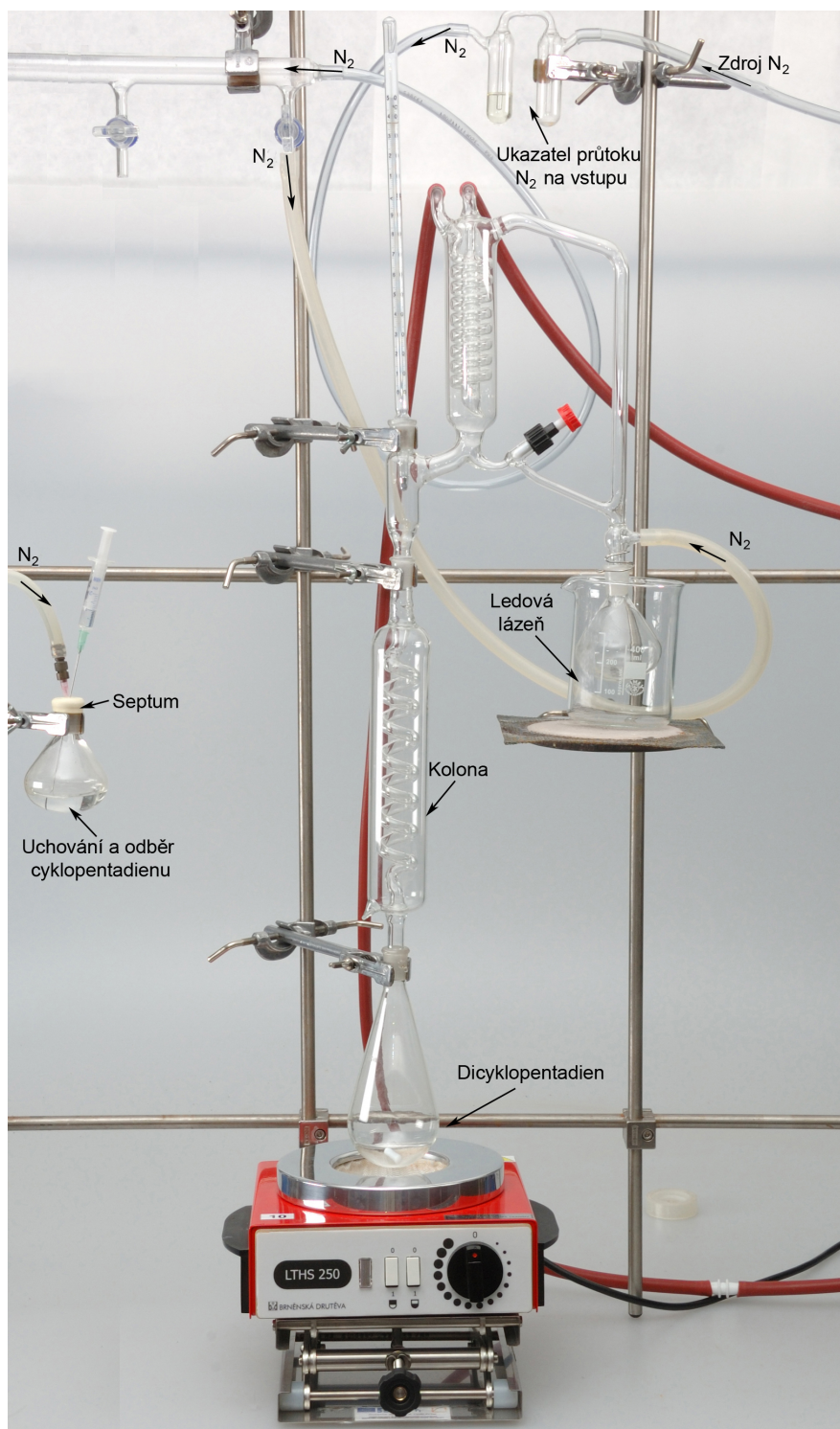
Vlastnosti:

Ferrocen patří mezi organokovové sloučeniny, přesto je stálý, nerozkládá se světlem ani ve styku se vzduchem nebo vlhkostí. Je dobře nebo velice dobře rozpustný prakticky

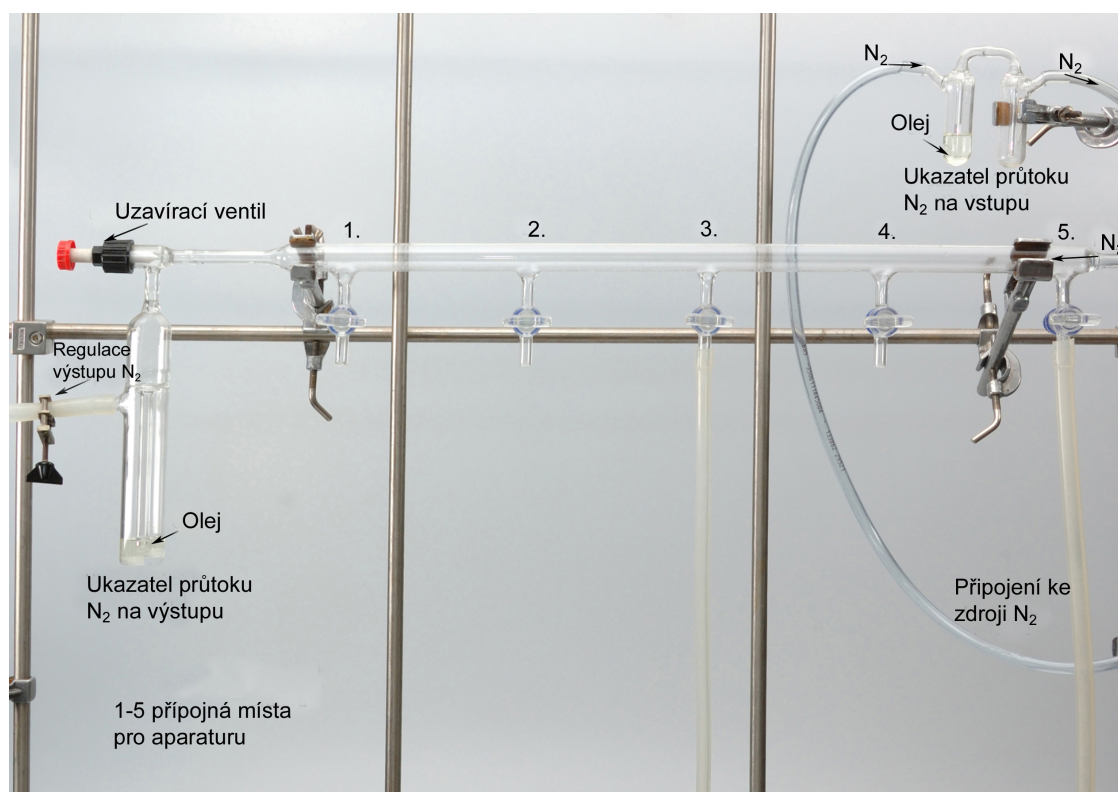
ve všech nepolárních nebo mírně polárních organických rozpouštědlech. Snadno také sublimuje.

Doplňující otázky:

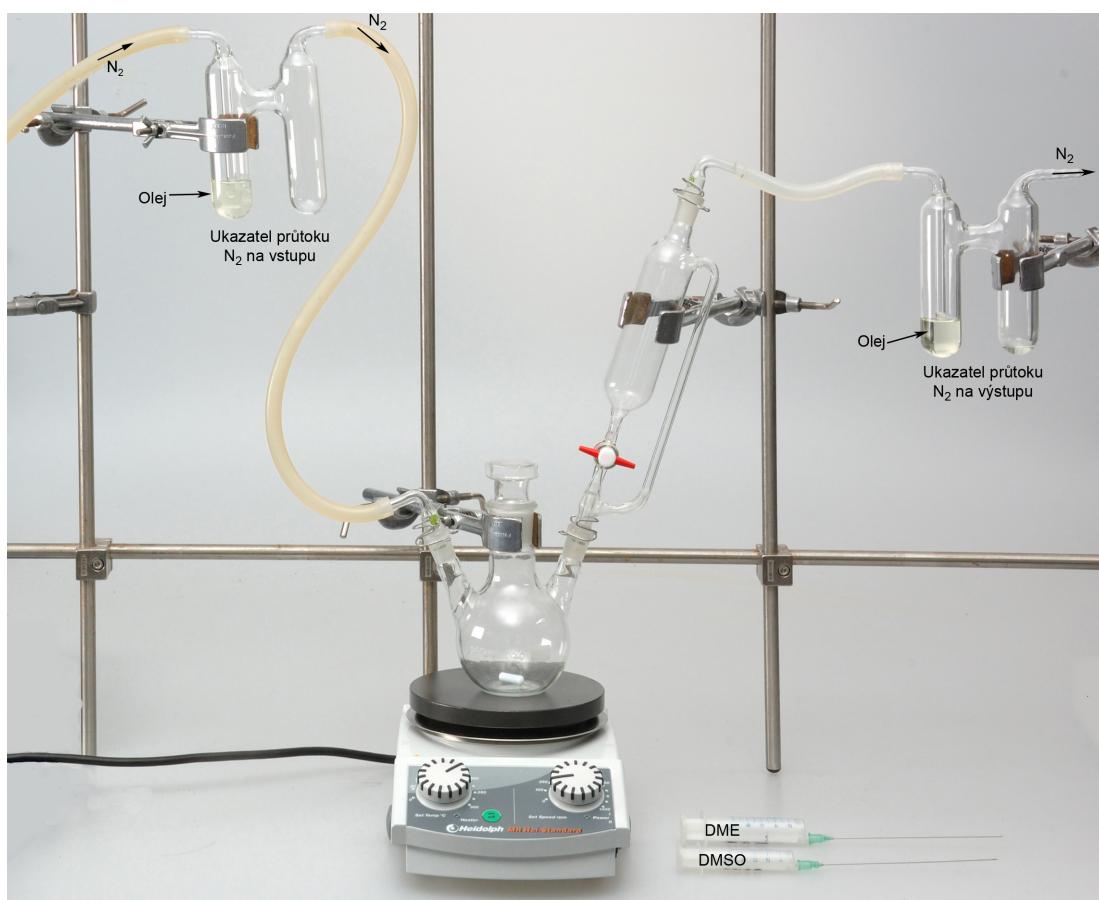
1. Dimerace cyklopentadienu a zpětný rozklad dimeru jsou příkladem jedné z pericyklických reakcí. O kterou reakci se jedná?
2. U cyklopentadienu dochází ve srovnání s jinými uhlovodíky k nezvykle snadné deprotonaci vazby C–H (pK_a ve vodě je 15,5). Co je příčinou kyselosti cyklopentadienu?
3. Určete,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



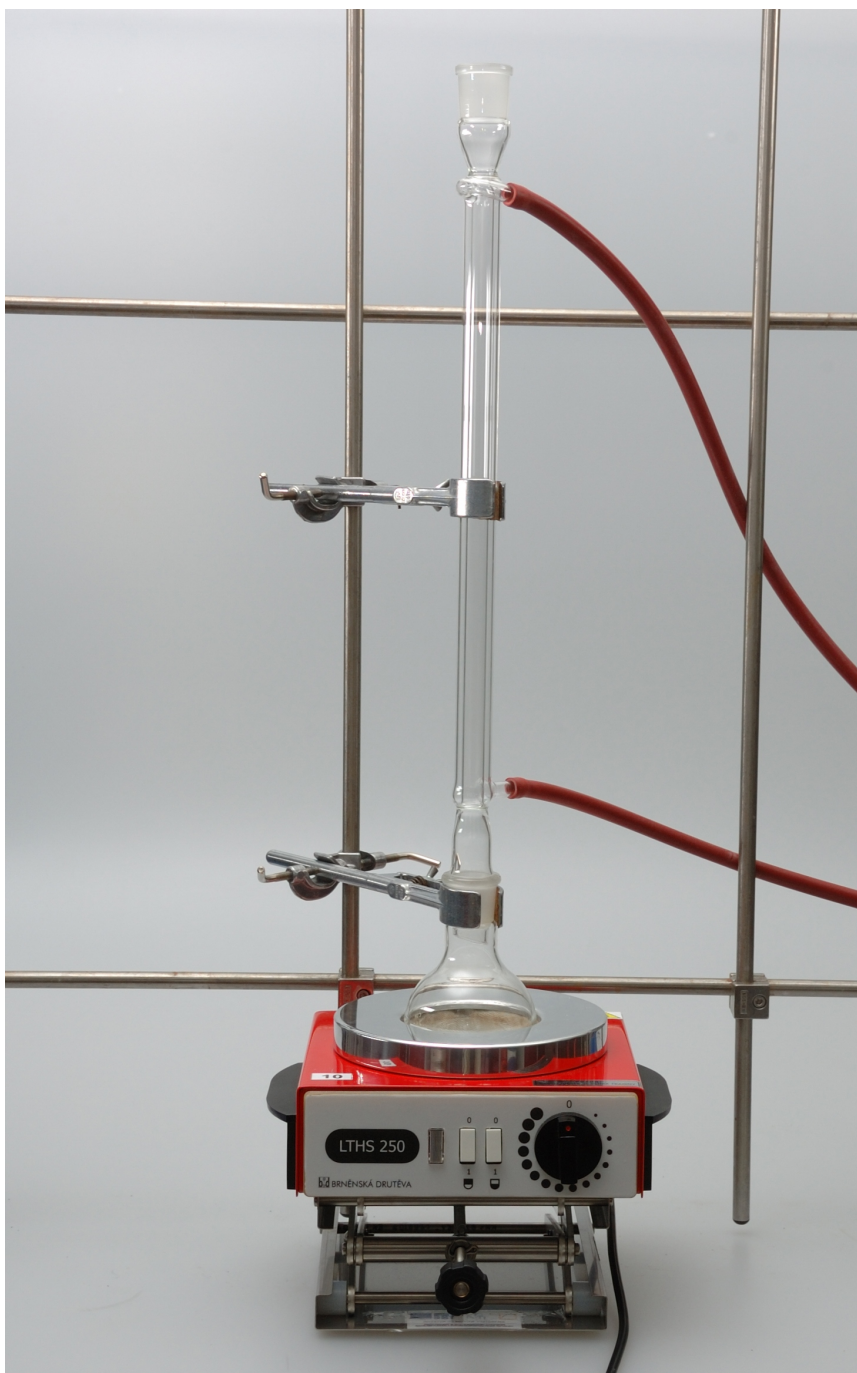
Obrázek 16: Aparatura pro přípravu cyklopenta-1,3-dienů.



Obrázek 17: Most pro připojení pěti aparatur ke zdroji plynného dusíku.



Obrázek 18: Aparatura pro přípravu ferrocenu.



Obrázek 19: Aparatura pro rekrystalizaci ferrocenu.

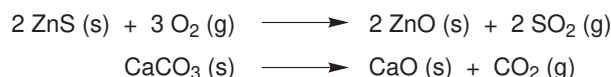


Obrázek 20: Aparatura pro sublimaci ferrocenu.

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, sírany, uhličitan (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. uhličitan nebo dusičnan bismutitý, příp. zásaditý dusičnan bismutitý. Oxid bismutitý z něho snadno získáme termickým rozkladem:



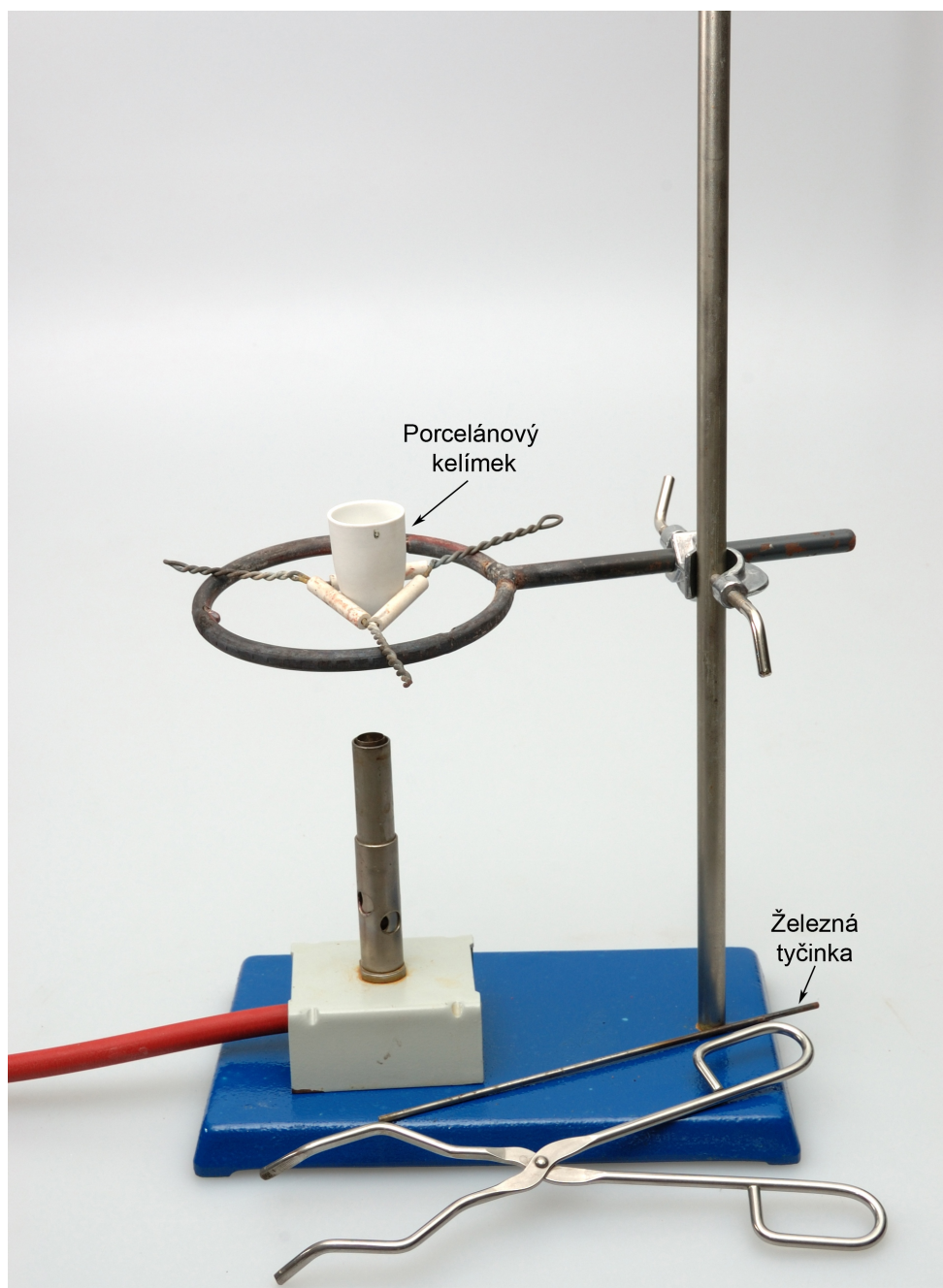
Postup:

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 (jeho teplota tání je 817 °C), která silně napadá porcelán kelímku.

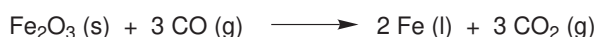


Obrázek 21: Příprava Bi_2O_3 termickým rozkladem zásaditého dusičnanu bismuti-tého.

Příprava kovového bismutu

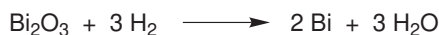
Reakce:

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 redukcí uhlíkem využít. Méně elektropozitivní kov lze také vyredukovat z jeho sloučeniny kovem elektropozitivnějším. K redukcí 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 (Obrázek 22 na str. 77).

Do předem zvážené keramické nebo křemenné lodičky navážíme asi **1,0 g** připraveného Bi_2O_3 , lodičku zasuneme do žíhací trubice a drátem zatlačíme do jejího středu. Trubicí uzavřeme zábrusem s trubičkou, který zajistíme proti vypadnutí gumíčkami nebo lépe kovovou svorkou. Zapneme ventilátor odtahu digestoře. **Pozor! V digestoři nesmí být hořící kahan!**

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 výtežek 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 nasypane 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 krabičce, aby nedošlo k jeho rozbití!

Vlastnosti:

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

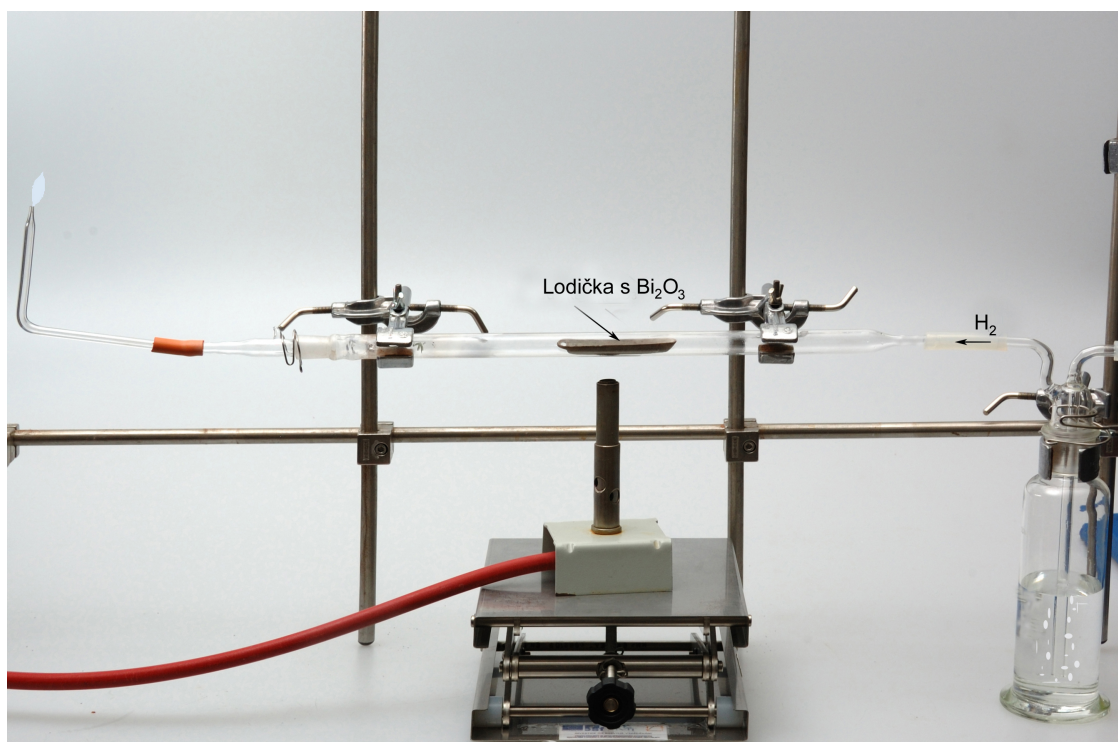
Komentář:

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 Bi_2O_3 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. Vyjmenujte nejdůležitější vlastnosti kovů.

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



Obrázek 22: Aparatura pro redukci Bi_2O_3 v proudu vodíku za zvýšené teploty.

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 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 až 10 v důsledku obsahu nezreagovaných bazických reaktantů) lze okyslením vodného roztoku na pH ≤ 6 převést na příslušný dichroman. Rovnováha mezi chromanem a dichromanem je změnou pH ovlivnitelná v obou směrech. To znamená, že okyslením 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 nevedlechovali 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 nerozsypali.

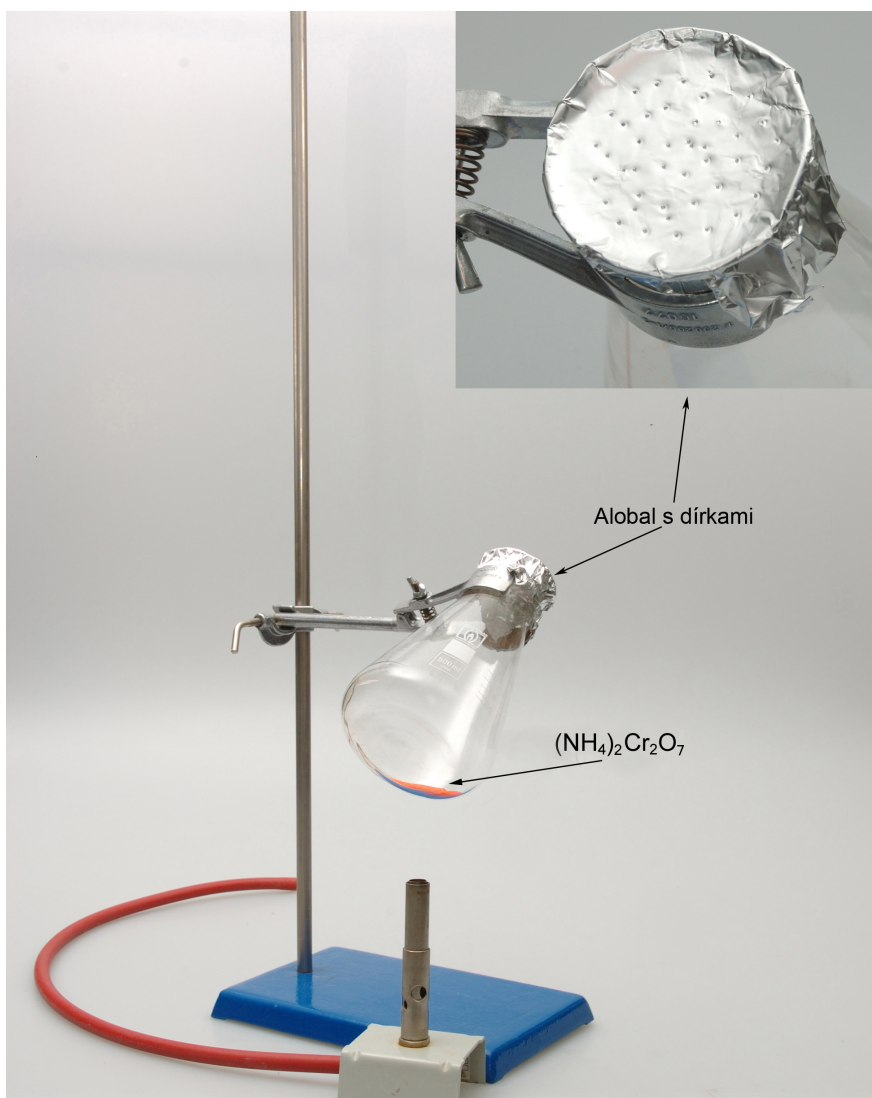
Postup:

Vysušený a zvážený dichroman amonný (**5,00 g**) nasypeme do suché nezábrusové Erlenmeyerovy baňky o objemu 500 cm³. Baňku s dichromanem amonným uchytlíme držákem na stojan tak, aby hrdlo baňky směřovalo 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 (Obrázek 23, str. 80). 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.



Obrázek 23: Termický rozklad dichromanu amonného.

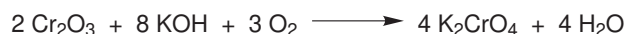
Příprava chromanu draselného

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:

Vedoucí cvičení rozhodne, zda provedete přípravu chromanu draselného 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 (Obrazek 24, str. 83). 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** ethanolu. Mícháme tak dlouho, až vytvořená sraženina koaguluje (asi **5 minut**). Vyloučený K_2CrO_4 odfiltrujeme na malé fritě, promyjeme **20 cm³** ethanolu a vysušíme v tenké vrstvě na misce v sušárně na chemické produkty. Filtrát nevytváříme přímo do výlevky, ale nejprve zredukujeme K_2CrO_4 okyseleným ethanolom 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** ethanolu. Mícháme tak dlouho, až vytvořená sraženina koaguluje (asi **5 minut**). Vyloučený K_2CrO_4 odfiltrujeme na malé fritě, promyjeme **20 cm³** ethanolu a vysušíme v tenké vrstvě na misce v sušárně na chemické produkty. Filtrát nevytváříme přímo do výlevky, ale nejprve zredukujeme K_2CrO_4 na Cr^{3+} , který není karcinogenní.

Redukce CrO_4^{2-}

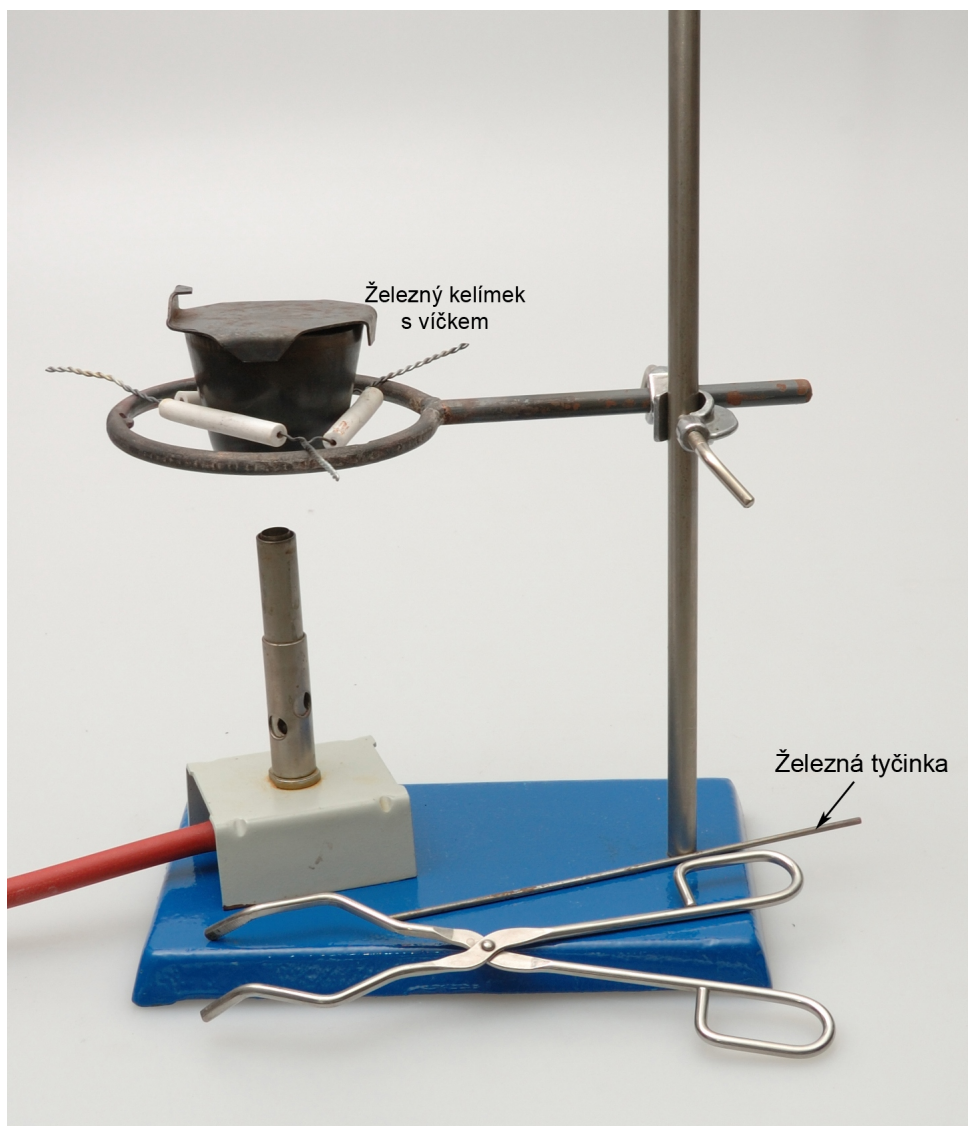
Filtrát obsahující K_2CrO_4 a ethanol okyselíme několika kapkami koncentrované kyseliny sírové a necháme stát při teplotě laboratoře dokud se barva nezmění na zelenou.

Vlastnosti:

Chroman draselný tvoří citronově žluté krystaly. Je na vzduchu stálý, ve vodě dobře rozpustný, nerozpustný v ethanolu. 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 přítomny v reakční směsi po konci redukce CrO_4^{2-} ethanol-
em?



Obrázek 24: Příprava chromanu draselného žíháním směsi $\text{KOH} + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Příprava heptahydrátu síranu železnatého

Reakce:

Jednou z možností přípravy solí jsou reakce kovů s kyselinami. Cílem této úlohy je příprava heptahydrátu síranu železnatého, a to přímou reakcí železných hoblin se zředěnou kyselinou sírovou. Reakce železa s koncentrovanou kyselinou sírovou totiž vede k pasivaci povrchu kovu vrstvičkou bezvodého FeSO_4 , čímž se reakce zastaví. Proto je nezbytné použít kyselinu sírovou natolik zředěnou (25% roztok), aby se v ní vznikající síran železnatý rozpouštěl a povrch železa byl stále dostupný pro reakci s další H_2SO_4 . Průběh takové reakce lze pak vyjádřit následující rovnicí:



K rozpouštění železa ve zředěné H_2SO_4 dochází proto, že systém Fe^{2+}/Fe má záporný standardní redukční potenciál v kyselém prostředí $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ (železo patří k tzv. neušlechtilým kovům) a tudíž jeví snahu přecházet ve formě Fe^{2+} do roztoku, přičemž vytěsňuje z kyseliny sírové vodík. Naproti tomu tzv. ušlechtilé kovy (např. Cu, Ag, Hg atd.), které mají kladné hodnoty standardních redukčních potenciálů, vodík z kyseliny nedokážou vytěsnit.

Heptahydrát síranu železnatého, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, neboli zelenou skalici, tedy připravíme reakcí železných hoblin se zředěnou kyselinou sírovou za zvýšené teploty a z matečného roztoku jej izolujeme krystalizací. Reakce probíhá relativně rychle, ve vysokém výtěžku a produkt je snadno izolovatelný z reakční směsi.

Postup:

V horké vodě s přidávkem malého množství saponátu odmastíme **15,0 g** železných třísek. Odmaštěné a vodou dobře promyté třísky vložíme do zábrusové varné baňky, přelijeme vypočítaným množstvím 25% roztoku H_2SO_4 , na baňku nasadíme zpětný chladič a v digestoři baňku mírně zahříváme kahanem. Po skončené reakci **musí zůstat malá část železných hoblin nerozpuštěna a roztok musí reagovat kysele** (vznikající kationty Fe^{3+} jsou redukovány elementárním železem na Fe^{2+}). Horký roztok zelené skalice, ohřátý na **55 °C**, přefiltrujeme nálevkou pro filtraci za horka, v níž udržujeme vodu při cca **60 °C**. Filtrát ochladíme vodou a ledovou lázní na teplotu **2–5 °C**. Vyloučené krystaly $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ odfiltrujeme na Büchnerově nálevce, promyjeme je ethanolem (při **odpojené vývěvě** převrstvíme krystaly takovou vrstvou kapaliny, aby výška jejího sloupce byla přibližně rovna výšce filtračního koláče, směs opatrně a rychle promícháme tyčinkou – pozor na protržení filtračního papíru – a vzniklý roztok ihned odsajeme) a vysušíme na vzduchu. Matečný roztok odlijeme z odsávací baňky před promýváním krystalů ethanolem, přidáme k němu **2 cm³** 96% H_2SO_4 a malý kousek železné třísky a roztok znovu zahustíme ke krystalizaci. Druhý podíl zelené skalice, vyloučený po ochlazení roztoku, odfiltrujeme a promyjeme ethanolem. Preparáty sušíme volně na vzduchu v tenké vrstvě. Pokud

sušení není skončeno, uschováme látku do příštího cvičení v sáčku, který si složíme z filtračního papíru.

Vlastnosti:

Zelená skalice (heptahydrát síranu železnatého) tvoří světlé zelenomodré krystalky, které krystalují z vodného roztoku při teplotách pod 56 °C. Nad touto teplotou krystaluje $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a při teplotě vyšší než 64 °C se z roztoku vylučuje $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Při zahřívání zelené skalice na teplotu 64 °C dochází k rozpouštění ve vlastní krystalové vodě, při dalším zahřívání vodu postupně ztrácí a monohydrát při 280 °C přechází na FeSO_4 . Bezvodý síran železnatý se nad 656 °C rozkládá na oxid železitý, oxid siřičitý a oxid sírový. Na vzduchu se pevný $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i jeho vodné roztoky poměrně rychle oxidují na síran železitý.

Proměnlivou hydrataci FeSO_4 v různě teplých vodných roztocích dobře ilustruje závislost rozpustnosti FeSO_4 na teplotě. Ve skutečnosti jsou v roztocích samozřejmě přítomny výše uvedené hydráty, pro snadnější srovnání je však jejich koncentrace vyjádřena jako obsah bezvodého FeSO_4 .

Teplota/°C	20	56	64	90
Rozpustnost FeSO_4 /g látky na 100 g H_2O	26,6	54,4	54,9	37,3

Komentář:

Reaktivita kovů významně závisí na jejich postavení v *elektrochemické řadě napětí*, kde jsou seřazené podle svých standardních redukční elektrodových potenciálů – viz následující tabulka.

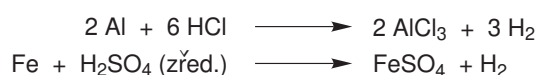
Oxidovaná/redukovaná forma	E°/V	Oxidovaná/redukovaná forma	E°/V
K^+/K	-2,93	$\text{F}_2/2\text{F}^-$	+2,87
Mg^{2+}/Mg	-2,37	O_3/O_2	+2,08
Ln^{3+}/Ln	-2,35 až -1,99	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
Al^{3+}/Al	-1,66	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1,76
Zn^{2+}/Zn	-0,76	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	+1,51
Cr^{3+}/Cr	-0,74	$\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$	+1,39
Fe^{2+}/Fe	-0,44	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	+1,38
Pb^{2+}/Pb	-0,12	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	+1,36
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,00	$\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	+1,23
Cu^{2+}/Cu	+0,34	$\text{SeO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SeO}_3$	+1,15
Cu^+/Cu	+0,51	$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,77	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	+0,96
Ag^+/Ag	+0,80	$\text{I}_3^-/3\text{I}^-$	+0,54
Hg^{2+}/Hg	+0,86	$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$	+0,16
Pt^{4+}/Pt	+0,88	S/S^{2-}	-0,48

Tabulka obsahuje standardní elektrodové potenciály E° některých kovů i nekovů v kyselém prostředí, elektrodový redukční potenciál je vztažen ke standardní vodíkové elektrodě při teplotě 25 °C (Ln = lanthanoidy).

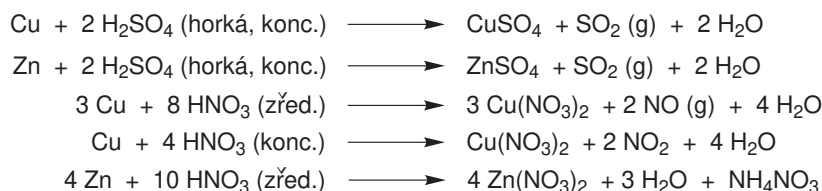
Kovy a jejich oxidační produkty, které se nalézají v levé části tabulky nad vodíkem, mají záporný standardní redukční potenciál (neušlechtilé kovy), pod vodíkem kladný (kovy ušlechtilé). Kov s negativnějším redukčním potenciálem vytěsňuje z okyseleného vodného roztoku všechny kovy (a také vodík) s méně negativním redukčním potenciálem, tedy čím je hodnota E° nižší, tím se kov snadněji oxiduje a je silnějším redukovadlem.

Z předešlého také vyplývá, že čím je nižší hodnota záporného redukčního potenciálu kovu a větší koncentrace H_3O^+ iontů v roztoku, tím bude příslušná reakce probíhat bouřlivěji. Hořčík (silně elektropozitivní kov) reaguje se zředěnou kyselinou sírovou velmi dobře, zatímco olovo zvolna a časem tato reakce ustane úplně. Důvod je ten, že vznikající PbSO_4 je velmi málo rozpustný, takže zamezí přístup kyseliny k povrchu kovu a způsobí zastavení rozpouštění dalšího množství olova. Kovy, které jsou v tabulce umístěny pod vodíkem, nejsou schopné vytěsnit vodík z kyselých vodných roztoků, avšak existuje několik málo výjimek. Jedna z nich je reakce mědi s HCN. Kyselina kyanovodíková je velmi slabou kyselinou ($\text{p}K_a = 9,0$), která však s mědí reaguje za tvorby komplexního anionu $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ za současného uvolnění plynného vodíku. V prvním reakčním kroku vzniká velmi malé množství Cu^+ iontů (a také H_2), které jsou komplexovány kyanidovými anionty za tvorby trikyanoměďnanového anionu, čímž se „odstraňují“ měďné kationty z roztoku a tím je umožněno pokračování reakce.

Neušlechtilé kovy tedy vyredukuje z neoxidujících protických kyselin vodík a kov se oxiduje za vzniku příslušného kationtu:



Při reakci kovu s oxidující protickou kyselinou se tvoří sůl, oxid centrálního atomu kyseliny, jenž je v nižším oxidačním stupni než v původní kyselině, a voda. S oxidujícími kyselinami reagují i některé ušlechtilé kovy:

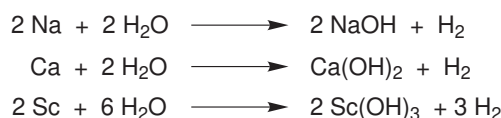


Mezi oxidující kyseliny patří např. kyselina dusičná HNO_3 (koncentrovaná i zředěná), kyselina selenová H_2SeO_4 , oxokyseliny chloru, bromu a jodu (např. HClO , HClO_3 , HClO_4 , HBrO_3 , HIO_3 atd.) a také koncentrovaná kyselina sírová H_2SO_4 . Zředěná kyselina sírová nemá oxidační účinky!

V pravé části tabulky jsou uvedeny standardní redukční elektrodové potenciály převážně nekovových sloučenin, které mají většinou kladnou hodnotu E° v kyselém prostředí. První část redoxního páru vykazuje oxidační účinky a čím je vyšší hodnota E° , tím je silnějším oxidačním činidlem. Nejsilnějším oxidovadlem v této tabulce je F_2 . Druhá složka redoxního páru má redukční účinky, tedy čím je hodnota E° nižší, tím má silnější redukční účinky a v této tabulce je nejsilnějším redukovadlem anion S^{2-} .

Z tabulky dále vyplývá, že kyselina dusičná je relativně silné oxidační činidlo a proto dokáže rozpouštět i některé ušlechtilé kovy (Cu, Ag atd.). Avšak k převedení Au či Pt do roztoku je zapotřebí ještě silnějšího oxidačního prostředí, čímž je např. lučavka královská (směs konc. HCl a HNO_3 v objemovém poměru 3:1), která dokáže rozpustit oba vzácné kovy. Jako oxidační agens zde působí zejména uvolňující se Cl_2 a $NOCl$, přičemž důležitou roli v tomto systému má i komplexotvorný anion Cl^- .

Některé vysoce elektropozitivní kovy (1., 2. i 3. skupina periodické tabulky prvků, lanthanoidy a další), reagují s vodou za tvorby příslušného hydroxidu a plynného vodíku. K tomu, aby taková reakce samovolně proběhla je nutné, aby standardní redukční potenciál kovu byl nižší než $-0,41$ V (tato hodnota přísluší $E^\circ(2H^+/H_2)$ při $pH = 7,0$).



Doplňující otázky:

1. Jaká je elektronová konfigurace Fe a běžných kationtů Fe^{2+} a Fe^{3+} ?
2. Mohou kationty Fe^{3+} oxidovat Br^- na Br_2 a I^- na I_2 ? Hodnoty E° jsou uvedeny v tabulce.
3. Proč oxidace kationtů Fe^{2+} na Fe^{3+} vzdušným O_2 probíhá v kyselém prostředí ($pH \sim 0$) pomaleji než při $pH = 7$?
4. Nakreslete energetický diagram d -orbitalů v komplexu $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, obsazení d -elektronů v těchto orbitalech a určete, zda se jedná o komplex nízko- nebo vysokospinový.
5. Jaká je struktura následujících hydrátů $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ a $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$?
6. Proč po ukončení reakce železných hoblin s kyselinou sírovou se roztok připravené zelené skalice filtruje za horka?
7. Kdy je roztok zahuštěný ke krystalizaci?
8. Zapište chemickou rovnicí reakci horké, koncentrované kyseliny sírové se rtuťí.

9. Proč je možné převážet koncentrovanou kyselinu sírovou v ocelových cisternách?
10. Které jsou málo rozpustné sírany (méně než 0,1 g látky na 100 g vody)?
11. Uveďte kvalitativní důkazy kationtů Fe^{2+} a Fe^{3+} .

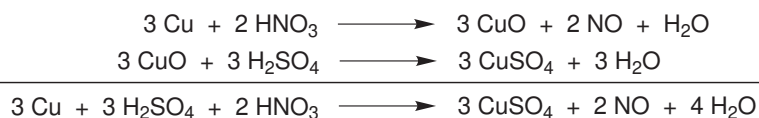
Příprava pentahydrátu síranu měďnatého

Reakce:

Kovy se liší svou reaktivitou vůči ke kyselinám a lze je podle toho rozdělit do dvou skupin: na ušlechtilé a neušlechtilé kovy. Příkladem neušlechtilého kovu je železo, které se snadno rozpouští ve zředěné H_2SO_4 za vývoje plynného vodíku. Naopak, měď reaguje se stejnou kyselinou pouze je-li dostatečně koncentrovaná a až po zahřátí. Dochází přitom k redoxní reakci, při níž je část kyseliny redukována na oxid siřičitý. Při této reakci se vodík nevyvíjí.



Tak zvanou modrou skalici čili pentahydrát síranu měďnatého, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, můžeme však připravit výhodněji rozpouštěním mědi ve směsi kyseliny sírové a dusičné. Kyselina dusičná zde slouží jako oxidační činidlo, ale vzniká sůl silnější kyseliny sírové:



Modrou skalici lze také připravit např. reakcí zředěné kyseliny sírové s černým oxidem měďnatým, příp. vytěšňovací reakcí z hydroxid-uhličitanu měďnatého reakcí s kyselinou sírovou – $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ získáme srážením rozpustné měďnaté soli, např. CuCl_2 , roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Tuto metodu („přes uhličitan“) lze obecně použít k přípravě rozpustné soli, kdy se vychází z jiné rozpustné soli (např. chloridu, dusičnanu, octanu atd.), kterou nejprve převedeme na nerozpustný uhličitan a poté z něj vytěšňovací reakcí s příslušnou kyselinou připravíme požadovanou rozpustnou sůl.

Jak již bylo uvedeno, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ připravíme rozpouštěním mědi ve směsi kyseliny sírové a dusičné. Zvolený způsob přípravy modré skalice je proto výhodný, že požadovaný produkt se tvoří v kvantitativním výtěžku a neobsahuje žádné vedlejší produkty.

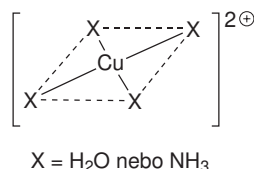
Postup:

Do baňky o objemu **250 cm³** nasypeme **10,00 g** na drobné plíšky nastříhané mědi, přidáme vypočítané množství 30% roztoku H_2SO_4 a vypočítané množství koncentrované, 65% kyseliny dusičné, zvětšené o 50 %. Obsah baňky mírně zahříváme pod zpětným chladičem v digestoři. Pokud se Cu přestane rozpouštět, přidáme do reakční směsi další **1 cm³** 65% HNO_3 . Když se takřka veškerá měď rozpustí, roztok zfiltrujeme nálevkou pro filtraci za horka přes skleněný filtrační papír, případně dekantujeme, pokud roztok neobsahuje pevné částice. Pokud se z reakční směsi již vyloučil $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, je nutné ho před filtrací rozpustit přidáním potřebného množství vody.

Filtrát zahustíme odpařením vody ke krystalizaci a poté ho ochladíme v ledové lázni na teplotu 2–5 °C. Při chlazení mícháme roztok tyčinkou a podporujeme tak vylučování drobných krystalů $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Vyloučené krystaly modré skalice odfiltrujeme na Büchnerově nálevce, důkladně z nich odsajeme matečný roztok a vysušíme je při laboratorní teplotě.

Vlastnosti:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tvoří průhledné modré krystaly, které na vzduchu zvolna větrají za vzniku trihydrátu. Zahříváním nad teplotu 100 °C dochází k odštěpení 4 molekul vody, které koordinují Cu^{2+} v komplexním kationu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Bezvodý CuSO_4 vzniká termickým rozkladem monohydrátu při teplotách nad 250 °C. Zahříváním nad 655 °C se potom CuSO_4 rozkládá na CuO a SO_3 . Ve vodě je modrá skalice dobře rozpustná.

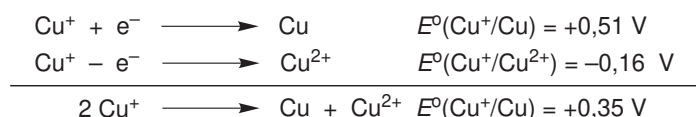


Obrázek 25: Struktura kationtu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ v $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ v $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Komentář:

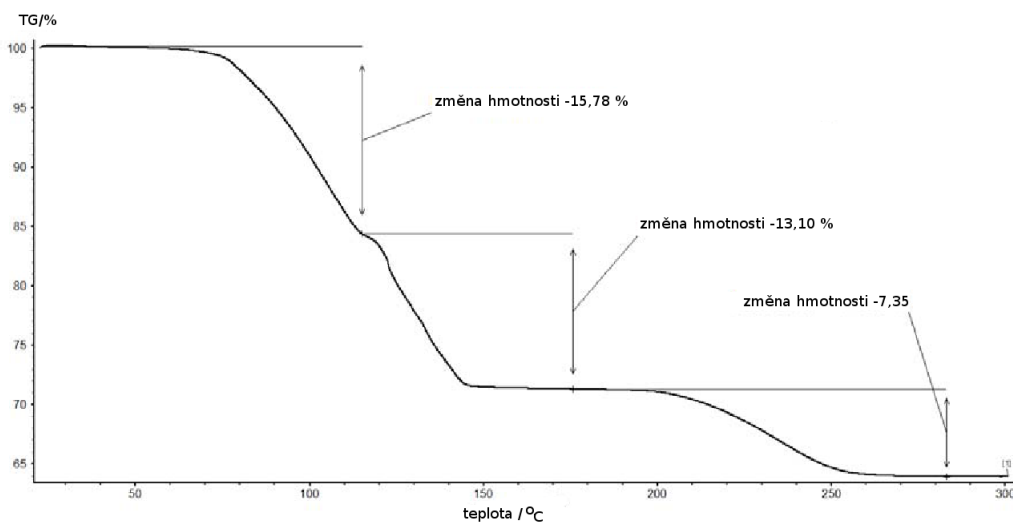
Měď patří do skupiny *d*-prvků s elektronovou konfigurací $3d^{10}4s^1$, přičemž známé oxidační stavy jsou Cu(I) , nejběžnější Cu(II) a také Cu(III) . V nejvyšším oxidačním stavu Cu(III) je známo pouze několik sloučenin, např. K_3CuF_6 , $\text{M}_5^{\text{I}}[\text{Cu}(\text{IO}_5\text{OH})_2]$, KCuO_2 .

Měďné soli jsou stále pouze v pevném stavu a ve vodě jsou také většinou nerozpustné. Rozpustné a v roztoku stabilní jsou pouze některé komplexy, tvořené ligandy jako jsou CN^- , SCN^- nebo $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Hydratovaný ion Cu(I) je nestabilní a podléhá disproportionaci na Cu a Cu^{2+} , což vyplývá ze standardních elektrodoových potenciálů. Výsledný elektrodoový potenciál systému je kladný ($E^\circ = +0,35 \text{ V}$) a proto disproportionační reakce Cu^+ na Cu a Cu^{2+} probíhá samovolně.



Dehydratace $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ může být experimentálně sledována např. metodami termické analýzy. Na obrázku 26 je záznam termogravimetrické křivky (TG), která ukazuje závislost procentuálního úbytku hmotnosti vzorku na teplotě při postupném

zahřívání konstantní rychlostí $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na vzduchu. Při teplotě přibližně $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ začíná hmotnost vzorku klesat postupným úbytkem vody ve třech krocích. Dehydratace je ukončena při asi $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ a hmotnost se dále nemění až do teploty asi $630\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy se začne rozkládat síranový aniont v bezvodém CuSO_4 .



Obrázek 26: Termogravimetrická křivka pentahydrátu síranu měďnatého.

Doplňující otázky:

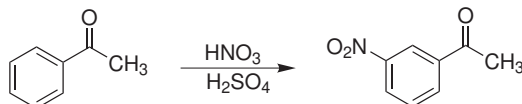
1. Jaká je elektronová konfigurace Cu a kationtů Cu^{2+} a Cu^{+} ?
2. Nakreslete strukturu modrého kationtu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, který existuje například v krystalickém $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Nakreslete elektronové strukturální vzorce sloučenin NO, N_2O_4 , NO_3^- a určete strukturu aniontu.
4. Vysvětlete, proč plynné produkty odcházející z chladiče jsou hnědočervené?
5. Proč po ukončení reakce se reakční směs filtruje za horka za použití skleněného filtračního papíru?
6. Uveďte rovnice reakcí zředěné HNO_3 s Ca, Cu a Au a dále reakce koncentrované HNO_3 s Cu a Au.
7. Popište strukturu krystalohydrátu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
8. Co se děje při zahřívání $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$? Napište chemické rovnice těchto dějů a stechiometrickým výpočtem ukažte, kolika molekulám vody odpovídají jednotlivé úbytky v obrázku termogravimetrické křivky.

9. Napište rovnice přípravy CuSO_4 z CuO a z $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$.
10. Vysvětlete proč při kontaktu konc. HNO_3 s kůží dojde k jejímu zežloutnutí?
11. Uveďte kvalitativní důkaz iontu Cu^{2+} .
12. Popište postup kvantitativního stanovení obsahu mědi v modré skalici a uveďte rovnice příslušných reakcí, máte-li k dispozici KI, odměrný roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a škrobový maz.

Příprava 3-nitroacetofenonu

Reakce:

Působením směsi koncentrované kyseliny sírové a dusičné na acetofenon lze připravit 3-nitroacetofenon.



Postup:

Do trojhrdlé baňky o objemu 250 cm³ opatřené mechanickým míchadlem, přikapávací nálevkou a teploměrem, který zasahuje do reakční směsi, nalijeme **37 cm³** koncentrované kyseliny sírové (Obrázek 27, str. 94). Spustíme míchadlo, baňku ochladíme (chladičí směs: ethanol-suchý led) až teplota kyseliny v baňce klesne na **0 °C**. Potom opatrně přikapeme **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 (65%) 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 vymačkáním skleněnou zátkou. Po přenesení do kádinky ji propláchneme dvakrát **75 cm³** vody a potom rozmícháme v **10–15 cm³** ethanolu. Po každém z těchto tří promývání produkt odsajeme a dokonale vymačkáme skleněnou zátkou.

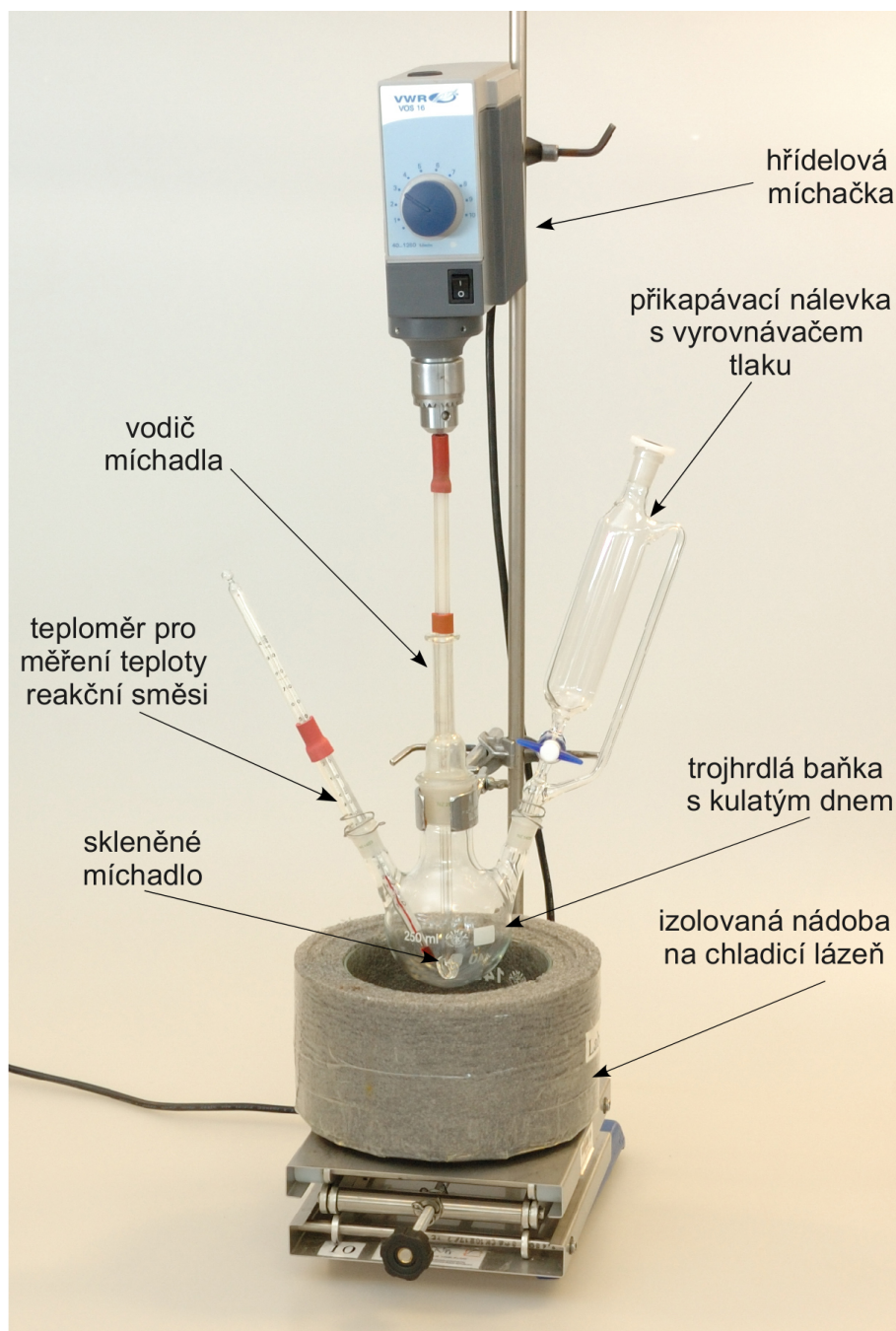
Prvním krokem čištění produktu je jeho vysrážení z roztoku vodou. Surový produkt s přísadkou aktivního uhlí rozpustíme za horka pod zpětným chladičem v **25 až 35 cm³** ethanolu a teplý roztok zfiltrujeme do **250 cm³** studené vody za intenzivního míchání skleněnou tyčinkou. Po několika minutách stání produkt odsajeme, promyjeme **50 ml** studené vody a co nejvíce vymačkáme do sucha. Druhým krokem je rekrystalizace, kterou provedeme asi z **30 cm³** ethanolu za použití aktivního uhlí. Vyloučené žluté krystaly odsajeme a vysušíme za laboratorní teploty ve vakuové sušárně na produkty. Identitu produktu ověříme stanovením teploty tání a změřením infračerveného spektra.

Produkt uschováme v označené nádobce do příštího praktika!

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 přikape ke kyselině sírové a až potom se přidává nitrační směs?

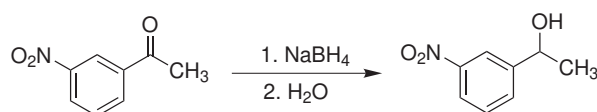


Obrázek 27: Aparatura pro nitraci acetofenonu.

Příprava 1-(3-nitrofenyl)ethanolu

Reakce:

Aldehydy a ketony reakcí s komplexními hydridy boru a hliníku poskytují příslušné alkoholy. Tetrahydridoboritan sodný je mírné redukční činidlo, které redukuje aldehydy a ketony, ale zachovává jiné méně reaktivní funkční skupiny. Proto je možné tímto činidlem selektivně redukovat ketonickou skupinu 3-nitroacetofenonu za zachování skupiny $-\text{NO}_2$.



Postup:

V kulaté baňce o objemu 250 cm^3 opatřené zpětným chladičem rozpustíme **0,013 mol** 3-nitroacetofenonu v **30 cm^3** 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 cm^3** destilované vody a směs povaříme **30 minut** pod zpětným chladičem. Ochlazenou reakční směs extrahujeme dvakrát **30 cm^3** etheru. Pokud po protřepání směsi nedojde v dělicí nálevce k oddělení dvou fází, přidáme **25 cm^3** nasyceného vodného roztoku NaCl (solanky). Spojené etherické extrakty dále promyjeme **25 cm^3** nasyceného vodného roztoku NaCl a následně důkladně vysušíme bezvodým síranem hořečnatým. Sušidlo odfiltrujeme a ether oddestilujeme na rotační vakuové odparce (Obrázek 34, str. 112). 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-nitrofenylacetofenonu a 3-aminoacetofenonu.

Vlastnosti:

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

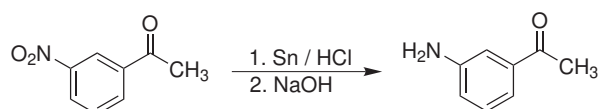
Doplňující otázky:

1. Proč po skončení reakce vaříme reakční směs s vodou?
2. Jak se liší reaktivita LiAlH_4 a NaBH_4 ? Bylo by možné 1-(3-nitrofenyl)ethanol připravit redukcí 3-nitroacetofenonu pomocí LiAlH_4 ?
3. Jakým způsobem napomáhá přidavek solanky rychlejšímu oddělení organické a vodné fáze při extrakci?

Příprava 3-aminoacetofenonu

Reakce:

Jedním ze způsobů redukce nitrolátek na aminy je jejich reakce s kovem (často cín, železo nebo zinek) v kyselém prostředí. Za podmínek reakce obvykle nedochází k významnější redukci ketonické karbonylové skupiny na alkohol, což umožňuje provádět selektivní redukci $-\text{NO}_2$ skupiny 3-nitroacetofenonu za zachování karbonylu v molekule.

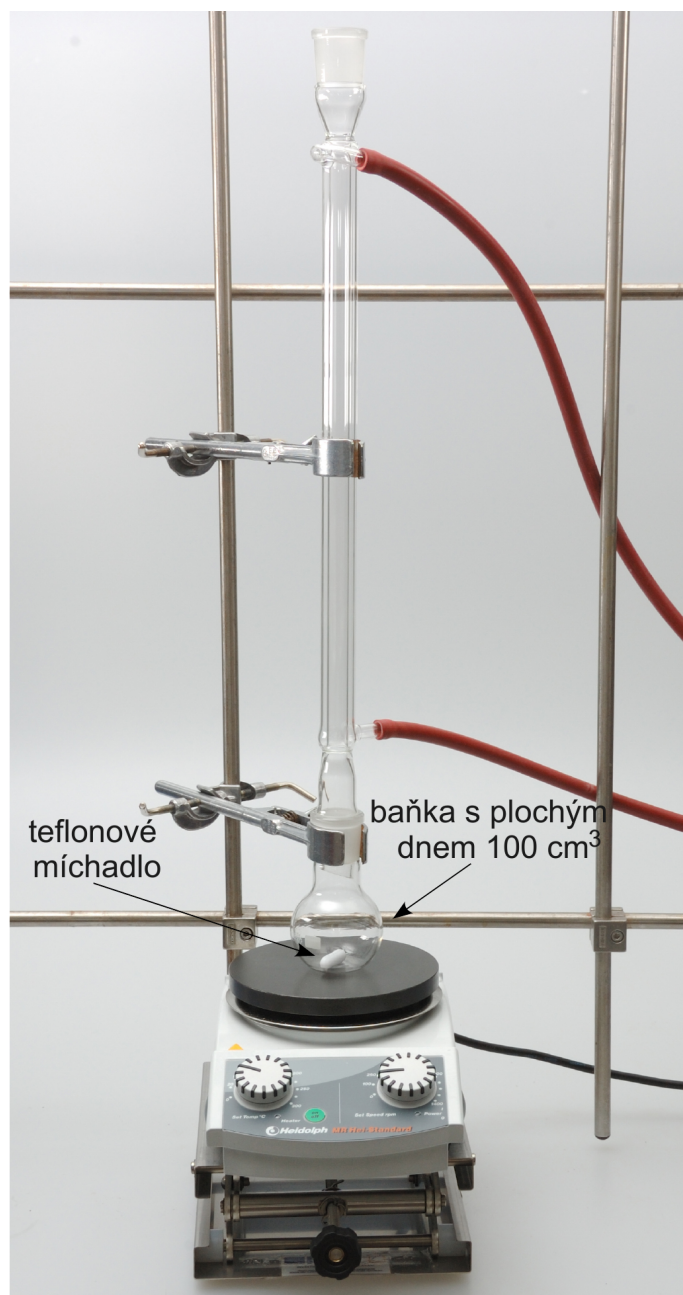


Postup:

V baňce se zábrusem NZ 29/32 o objemu 100 cm^3 s rovným dnem opatřené zpětným chladičem smísíme **0,013 mol** 3-nitroacetofenonu a **0,034 mol** jemně granulovaného cínu, přidáme směs **29 cm³** vody a **11 cm³** 35% kyseliny chlorovodíkové (Obrázek 28, str. 97). Refluxujeme na elektromagnetické míchačce 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% vodného roztoku hydroxidu sodného. Vyloučenou sraženinu odsajeme, promyjeme studenou vodou a překrystalujeme z cca **80 cm³** vody za přidavku aktivního uhlí. Identitu produktu ověříme změřením infračerveného spektra a stanovením teploty tání. Srovnáme také infračervené spektrum produktu se spektry 3-nitrofenylacetofenonu 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?
4. Jaké jsou charakteristické vibrace skupin $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$ a $\text{C}=\text{O}$ ketonů v infračervených spektrech?

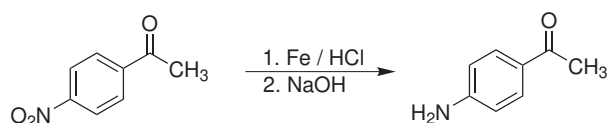


Obrázek 28: Aparatura pro redukci 3-nitroacetofenonu címem v kyselém prostředí.

Příprava 4-aminoacetofenonu

Reakce:

Jedním ze způsobů redukce nitrolátek na aminy je jejich reakce s kovem (často cín, železo nebo zinek) v kyselém prostředí. Za podmínek reakce obvykle nedochází k významnější redukci ketonické karbonylové skupiny na alkohol, což umožňuje provádět selektivní redukci $-\text{NO}_2$ skupiny 4-nitroacetofenonu za zachování karbonylu v molekule.



Postup:

Do trojhrdlé baňky o objemu 250 cm^3 předložíme **0,01 mol** 4-nitroacetofenonu, **0,038 mol** železného prachu nebo pilin a **30 ml** ethanolu a přidáme magnetické míchadlo. Na baňku nasadíme zpětný chladič, přikapávací nálevku a baňku uzavřeme skleněnou zátkou. Baňku ponoříme do olejové lázně vyhřívané elektromagnetickou míchačkou. Směs zahřejeme na 60°C a za míchání přidáme po kapkách během **30 minut** ke směsi **8 cm³** koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Následně směs zahříváme k varu pod zpětným chladičem po dobu **1 hodiny**, až se téměř všechno železo rozpustí. Po uplynutí stanovené doby reakční směs ochladíme a přelijeme do kádinky o objemu 800 cm^3 obsahující **100 cm³** vody. Za stálého míchání směs v kádince zneutralizujeme zředěným roztokem NaOH o koncentraci 2 mol dm^{-3} , pH směsi kontrolujeme pomocí pH papírků. Po skončení neutralizace směs promyjeme $2 \times 40 \text{ cm}^3$ diethyletheru. Spojené extrakty promyjeme **40 cm³** nasyceného vodného roztoku NaCl a vysušíme pomocí bezvodého síranu hořečnatého. Rozpouštědlo odpaříme na rotační vakuové odparce (Obrázek 34, str. 112) a surový produkt rekrystalizujeme z asi **70 cm³** vody s užitím aktivního uhlí jako sorbentu.

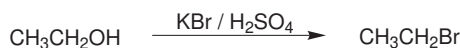
Čistotu a identitu produktu ověříme stanovením teploty tání, změřením infračerveného spektra a pomocí tenkovrstvé chromatografie na vrstvě silikagelu s využitím směsi *n*-hexan/ethyl-acetát (v objemovém poměru 1:4) jako mobilní fáze.

Doplňující otázky:

1. Jaká jiná činidla nebo postupy lze použít pro redukci skupiny $-\text{NO}_2$ na $-\text{NH}_2$?

Příprava bromethanu

Reakce:



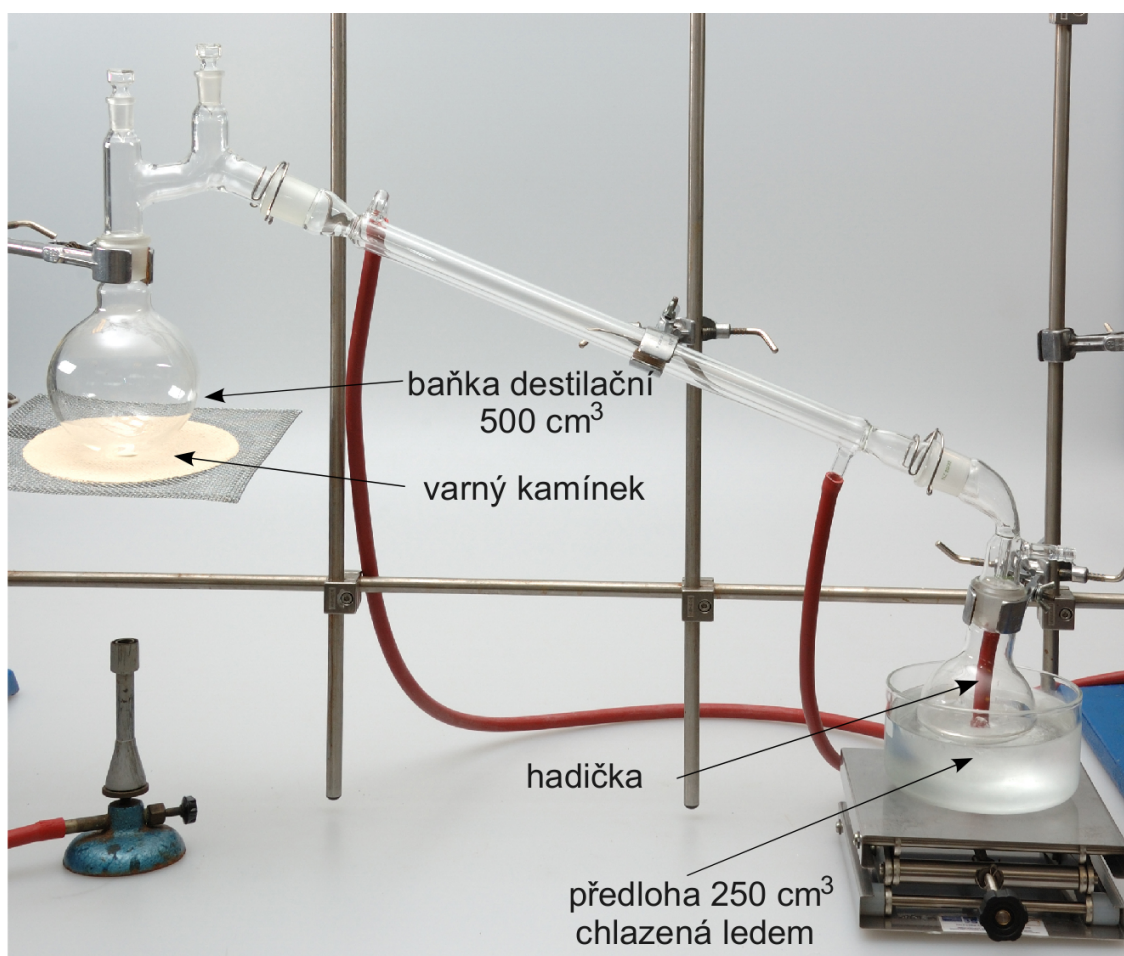
Postup:

Do baňky o objemu 500 cm³ nalijeme **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 (Obrázek 29, str. 100). 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. Bromethan tvořící spodní vrstvu oddělíme od vody v dělicí nálevce a v suché baničce vysušíme bezvodým chloridem vápenatým. Po sušení se sušidla zbavíme filtrací (pozor – bromethan je snadno těkající látka). Surový produkt predestilujeme z vodní lázně do suché předlohy chlazené zevně ledem. Použijeme destilační most s NZ 14/23 zábrusy (Obrázek 30, str. 101). Zaznamenejme teplotu varu produktu, stanovíme výtěžek, změříme index lomu a produkt analyzujeme pomocí plynové chromatografie.

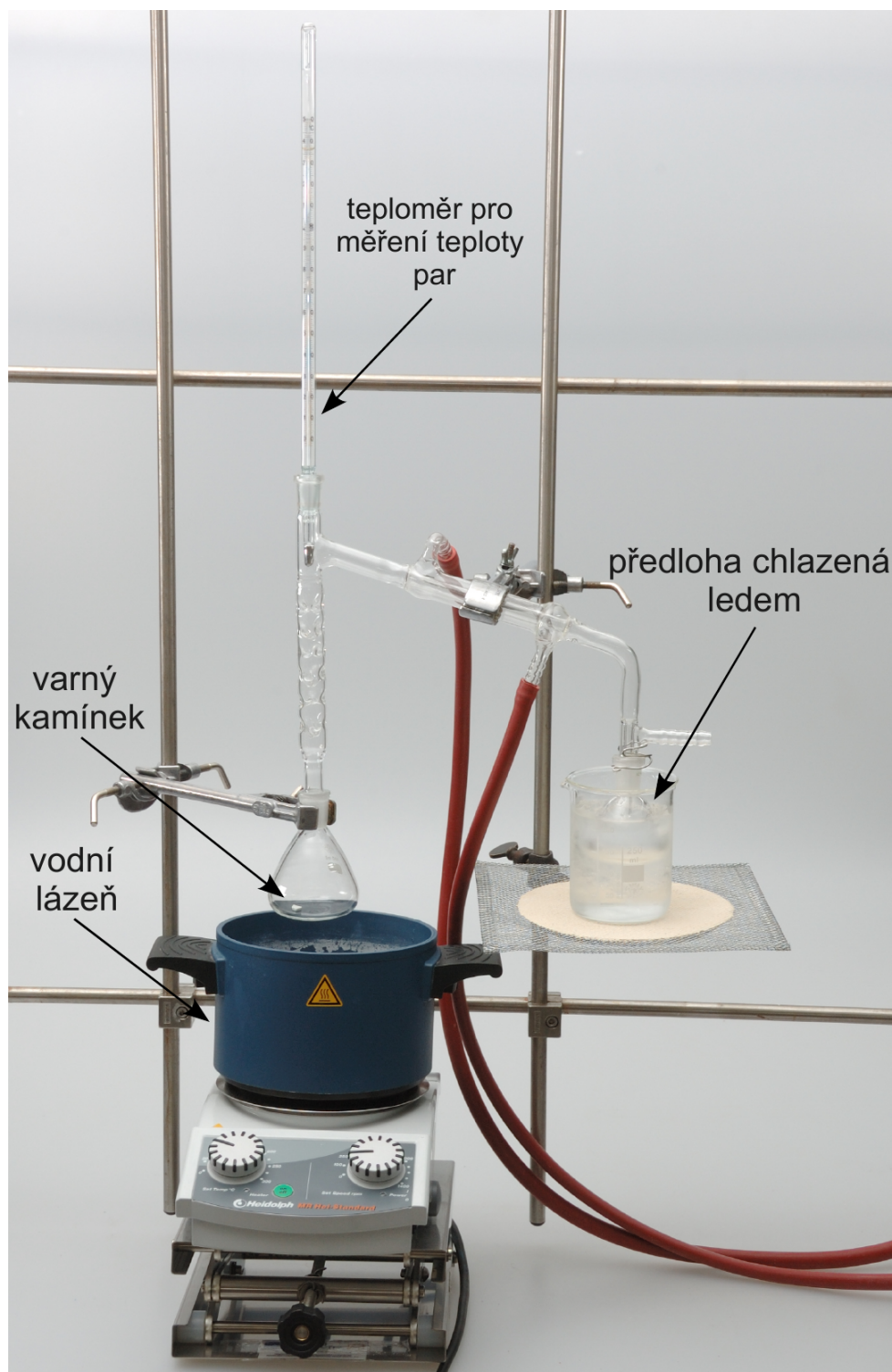
Produkt uschováme v označené vialce do příštího praktika pro přípravu ethylmagnesiumbromidu!

Doplňující otázky:

1. Proč se při přípravě bromethanu přidává do reakční směsi led?
2. Napište a vyčíslete úplnou chemickou rovnici popisující přípravu bromethanu podle uvedeného návodu. Jaké další produkty vedle bromethanu při reakci vznikají?
3. Jaké vedlejší reakce mohou při přípravě bromethanu probíhat a jaké produkty mohou poskytovat?
4. Jakým mechanismem reakce probíhá a proč?
5. Proč je při přípravě ethylbromidu nutná přítomnost kyseliny sírové?
6. Proč se ethylbromid jímá pod hladinu vody obsahující ledovou tříšť?
7. Co znamenají symboly D a 20 v označení indexu lomu n_D^{20} ?



Obrázek 29: Aparatura pro přípravu bromethanu.

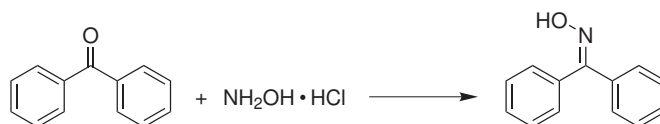


Obrázek 30: Aparatura pro destilaci bromethanu.

Příprava benzofenon-oximu

Reakce:

Jedním ze způsobů přípravy oximů je reakce aldehydů a ketonů s hydroxylaminem, reakcí benzofenonu s hydrochloridem hydroxylaminu připravíme jeho oxim.



Postup:

Do baňky s kulatým dnem o objemu 50 cm³ navážíme **0,01 mol** benzofenonu a přidáme **15 cm³** ethanolu. V samostatných kádinkách si připravíme dva roztoky rozpuštěním **0,02 mol** hydrochloridu hydroxylaminu a **0,04 mol** NaOH ve **4 cm³** vody, po rozpuštění látek roztoky přidáme do baňky. Do baňky vložíme varný kamínek. Průběh reakce sledujeme pomocí tenkovrstvé chromatografie, první analýzu provedeme ještě před započítáním zahřívání reakční směsi. Kromě reakční směsi nanese na start také standardy výchozích látek. Chromatogram vyvíjíme pomocí mobilní fáze obsahující hexan a ethyl-acetát v objemovém poměru 4:1. Po provedení analýzy zahříváme obsah baňky pod zpětným chladičem k mírnému varu, v desetiminutových intervalech přerušujeme zahřívání a po ochlazení směs analyzujeme tenkovrstvou chromatografií. V zahřívání pokračujeme až do okamžiku, kdy tenkovrstvá chromatografie ukáže vymizení benzofenonu z reakční směsi a jeho přeměnu na produkt. Po skončení reakce baňku ochladíme v ledové lázni a její obsah následně vlijeme do směsi **10 cm³** 35% 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 aktivního uhlí jako 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 jejímu 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 stereoizomery. O jaký druh stereoizomerie se jedná a čím se tyto stereoizomery liší?
4. Uveďte charakteristické vibrace funkčních skupin benzofenonu a jeho oximu.

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

Příprava Grignardova činidla

Reakce:

Reakcí alkyl- a arylhalogenidů s hořčíkem v bezvodých etherech vznikají organokovové sloučeniny typu RMgX nebo ArMgX (Grignardova činidla), jejichž reaktivita se vyznačuje vysokou bazicitou a nukleofilitou.



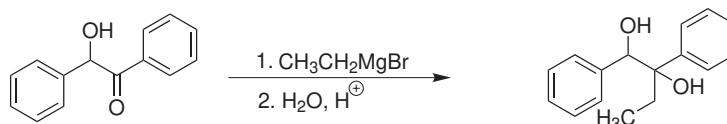
Postup:

Do trojhrdlé baňky objemu 250 cm^3 navážíme **47 mmol** 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 (Obrázek 31, str. 108). Do baňky nalijeme **20 cm³** bezvodého diethyletheru, do přikapávací nálevky si připravíme roztok **47 mmol** bromethanu ve **20 cm³** bezvodého diethyletheru. Pod baňku umístíme elektromagnetickou míchačku. Do baňky přidáme 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 **8 mmol** 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:

Reakce ethylmagnesiumbromidu s benzoinem (1,2-difenyl-2-hydroxyethanonem) zahrnuje dva charakteristické typy reakcí Grignardových činidel – deprotonaci kyselých atomů vodíku a nukleofilní adici na karbonylovou skupinu. V prvním kroku vzniká chelát, ve kterém dochází k zafixování prostorového uspořádání části molekuly ketonu. Následná nukleofilní adice ethylmagnesiumbromidu probíhá díky tomu s vysokou diastereoselektivitou.



Postup:

Do přikapávací nálevky připravíme roztok **9,4 mmol** 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 (Obrázek 34, str. 112). 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-difenylobutan-1,2-diolu má teplotu tání 105 až 106 °C, racemický produkt tvořený (1*R*,2*S*) a (1*S*,2*R*)-1,2-difenylobutan-1,2-diolem pak taje v rozmezí 116 až 117 °C. Svě pozorování shrňte v protokolu!

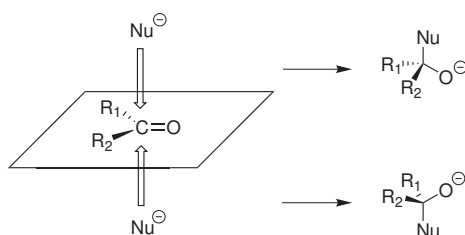
Doplňující otázky:

1. Proč se příprava Grignardova činidla provádí za vyloučení vzdušné vlhkosti?
2. Co by se stalo, kdyby se do reakčního prostředí dostala voda před započítím přípravy Grignardova činidla a po jejím skončení?
3. Dalo by se na přípravu Grignardova činidla použít jiné rozpouštědlo než diethylether? Které?
4. Jakým způsobem lze diethylether sušit?
5. Komerčně dostupný diethylether obsahuje malé množství 2,6-bis(*terc*-butyl)-4-methylfenolu jako stabilizační přísady. Jaké nežádoucí reakci diethyletheru tato přísada brání?
6. Při provádění adice ethylmagnesimubromidu na benzoin používáme velký přebytek Grignardova činidla oproti benzoinu. Pokuste se to vysvětlit.

7. Jakými metodami (kromě srovnání teploty tání produktu s tabelovanými hodnotami jednotlivých diastereomerů) by bylo možné potvrdit prostorové uspořádání molekuly převažujícího produktu?
8. 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.

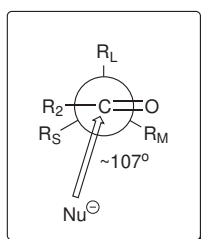


Pokud jsou substituenty R_1 a R_2 stejné, nevede adice ke vzniku stereoizomerů. Pokud však karbonylový atom uhlíku nese dvě různé skupiny, vzniká adicí směs enantiomerů, v nepřítomnosti vnějšího chirálního vlivu jako racemická směs. Pokud je karbonylová sloučenina chirální díky přítomnosti stereogenního 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 stereoizomerů produktu. Reakce probíhá stereoselektivně, když jeden ze stereoizomerů vzniká v nadbytku.

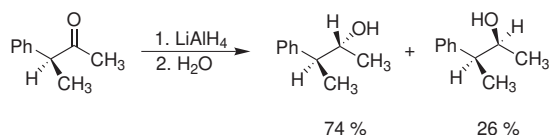
Stereoselektivní průběh adice kyanidového aniontu na chirální cukry pozoroval již Emil Fischer. Systematické studie adicí nukleofilů (především Grignardových činidel) na chirální karbonylové sloučeniny začaly v 50. letech 20. století.

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 přijímán **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 atakujícím nukleofilem a nejobjemnější

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 atakuje karbonylový uhlík ze strany opačné ke straně, kterou zaujímá R_L . Průběh adice ukazuje následující obrázek.

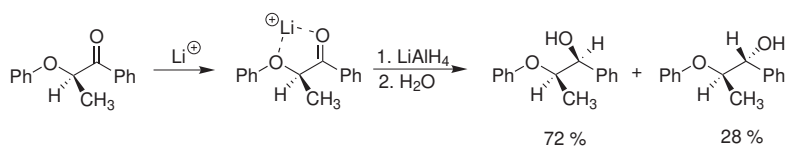
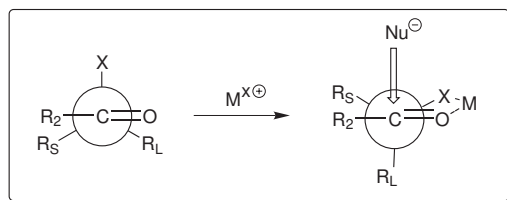


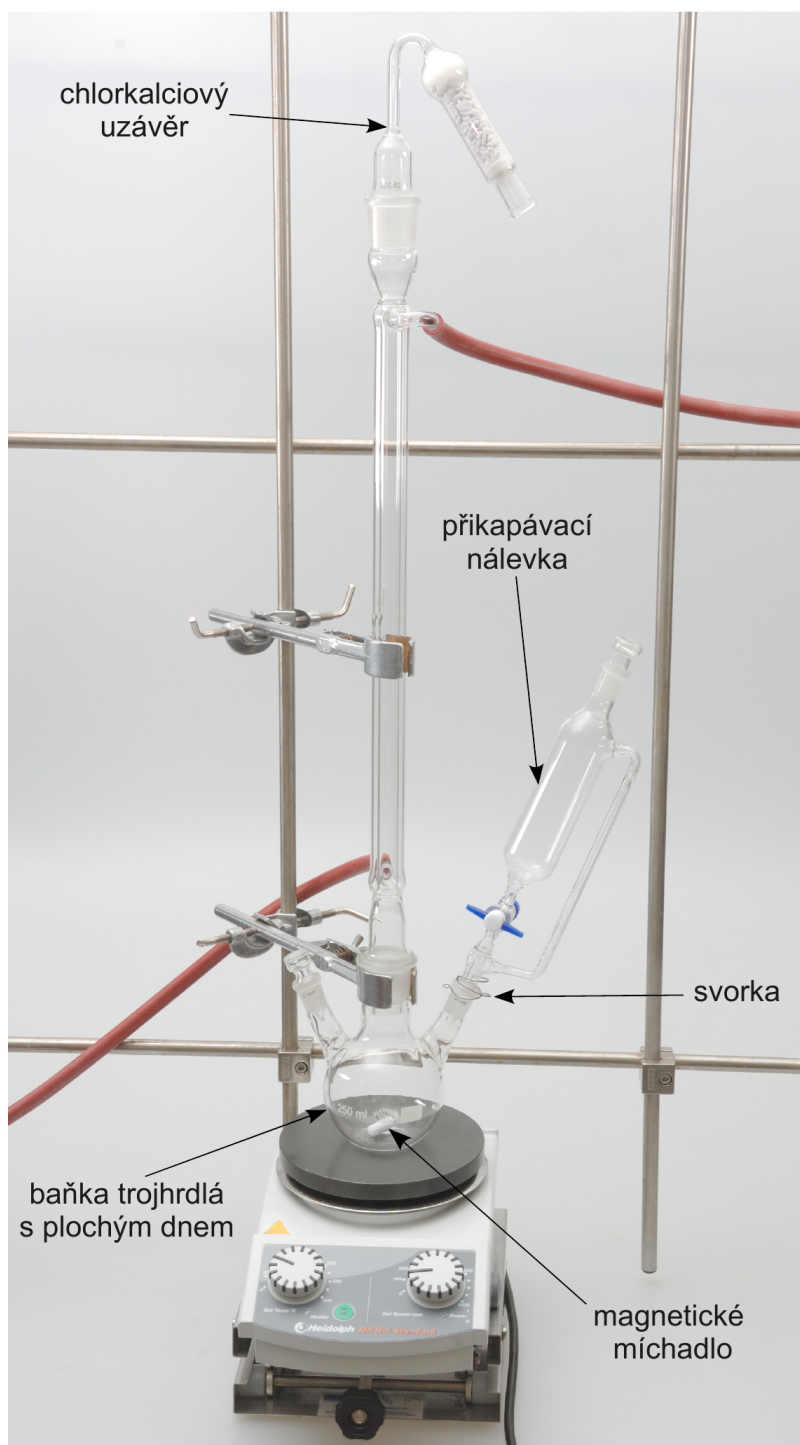
Jako příklad můžeme uvést následující redukcí chirálního ketonu pomocí LiAlH_4 :



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

Adice organokovových činidel na karbonylovou funkci je obvykle spojena s koordinací příslušného kovu (Lewisovou kyselinou) na atom kyslíku skupiny $\text{C}=\text{O}$. 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 fixováno vzniklým chelátem a nukleofil ke karbonylovému atomu uhlíku přistupuje ze strany, která je obsazena menším ze dvou zbývajících substituentů, jak ukazuje obrázek níže.





Obrázek 31: Aparatura pro přípravu Grignardova činidla.

Příprava ethylenacetalu ethyl-3-oxobutanoátu

Reakce:

Reakcí aldehydů a ketonů s alkoholy za kyselé katalýzy vznikají acetaly. Tvorba acetalů je rovnovážná reakce, volbou podmínek lze posouvat reakční rovnováhu žádoucím směrem.



Postup:

Do baňky objemu 250 cm³ nalijeme **0,23 mol** ethyl-3-oxobutanoátu (acetoctanu 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 (Obrázky 32 a 33 na str. 110 a 111). 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 hořčatým. Po filtraci odpaříme toluen z roztoku na rotační vakuové odparce (Obrázek 34, str. 112). Získaný surový produkt vakuově předestilujeme na aparatuře se zábrusy NZ 14/23 a „vemínkem“ – nástavcem pro jímání více frakcí bez přerušení vakua (Obrázek 35, str. 113). Sledujeme a zapisujeme teplotní průběh destilace, na manometru rovněž sledujeme tlak v aparatuře. 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 ovocné vůně, která vře v rozmezí 75–78 °C při tlaku 10 Torr, její index lomu je $n_D^{20} = 1,4360$.

Doplňující otázky:

1. Proč se do reakční směsi přidává kyselina *p*-toluensulfonová?
2. Jaký je důvod užití azeotropní destilace při přípravě produktu? Proč nestačí var reakční směsi pod zpětným chladičem?
3. Co je to vymrazovačka a k čemu slouží?
4. Proč provádíme destilaci produktu vakuově a nikoli za atmosférického tlaku?
5. Jaký je důvod promývání reakční směsi po skončení reakce roztokem hydroxidu sodného?

6. V reakční směsi může vedle kyselě katalyzované tvorby acetalu probíhat také kyselě katalyzovaná transesterifikace výchozí látky ethylenglykolem za vzniku 2-hydroxyethyl-3-oxobutanoátu. Přesto je acetal hlavním reakčním produktem. Pokuste se tento fakt vysvětlit.



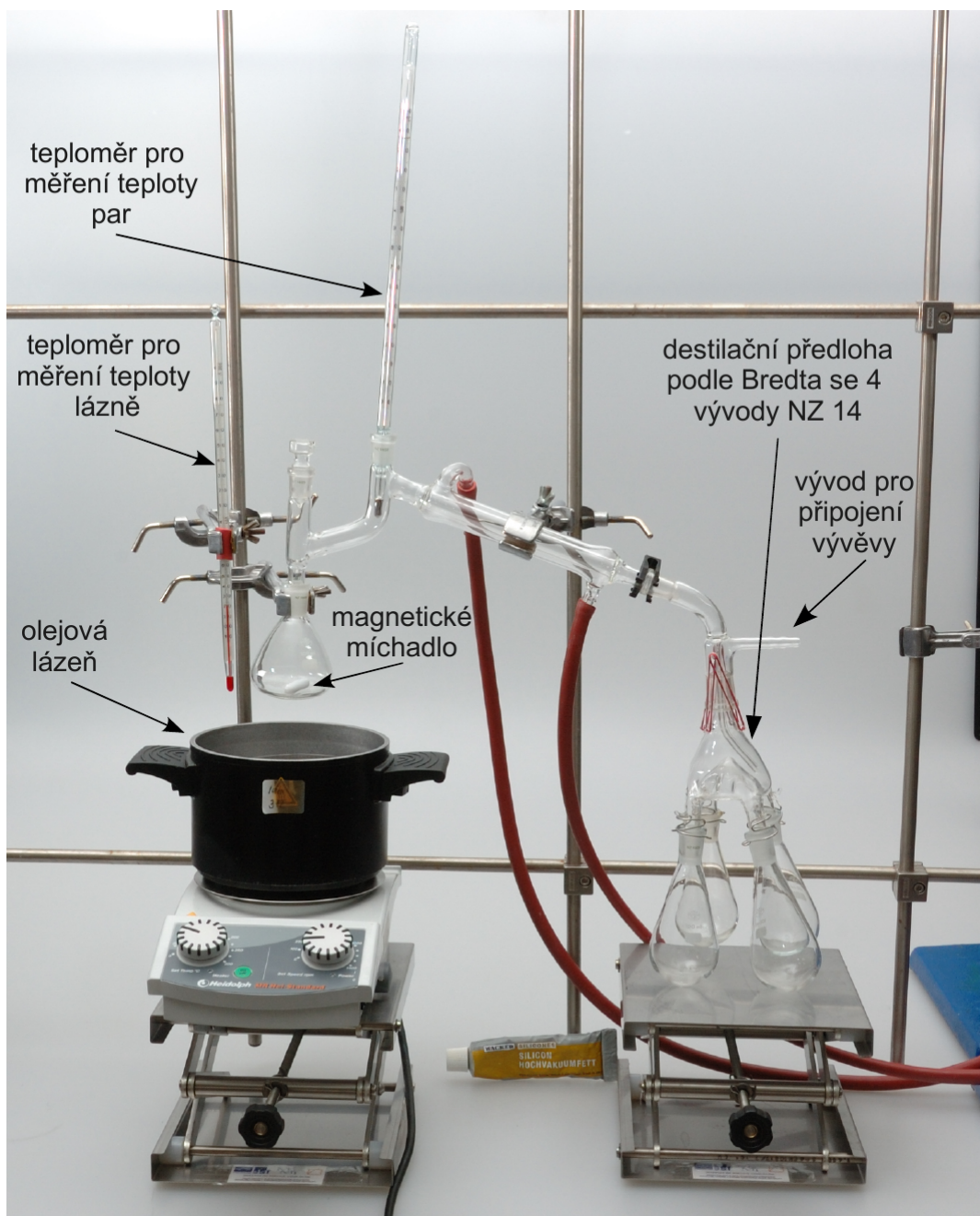
Obrázek 32: Aparatura pro azeotropní destilaci s rozpouštědly lehčími než voda.



Obrázek 33: Aparatura pro azeotropní destilaci s rozpouštědly lehčími než voda.



Obrázek 34: Rotační vakuová odparka.



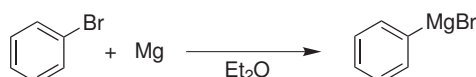
Obrázek 35: Aparatura pro frakční destilaci za sníženého tlaku.

Příprava ethylenacetalu 4,4-difenyl-4-hydroxybutan-2-onu

Příprava fenylmagnesiumbromidu

Reakce:

Reakcí alkyl- a arylhalogenidů s hořčíkem v bezvodých etherech vznikají organokovové sloučeniny typu RMgX nebo ArMgX (Grignardova činidla), jejichž reaktivita se vyznačuje vysokou bazicitou a nukleofilitou.

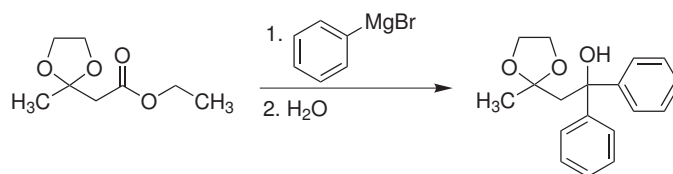


Postup:

Přípravu fenylmagnesiumbromidu uskutečníme v trojhrdlé baňce o objemu 250 cm³ opatřené zpětným chladičem, přikapávací nálevkou a míchadlem poháněným elektromagnetickou míchačkou (Obrázek 31, str. 108). Celou aparaturu opatříme chlorkalciovými uzávěry. Do baňky umístíme **0,1 mol** hořčíkových hoblin, **15 cm³ suchého etheru** a zrno jodu. Do přikapávací nálevky si nalijeme roztok **0,1 mol** brombenzenu v **25 cm³** suchého diethyletheru. Nejdříve nalijeme do baňky asi **1/20** z celkového množství roztoku brombenzenu, směs promícháme a poté necháme bez míchání stát do začátku reakce, který poznáme podle vzniku slabého zákalu, částečného odbarvení a zahřívání reakční směsi. Po zahájení reakce přidáváme za míchání roztok zbylého roztoku brombenzenu takovou rychlostí, aby ether mírně vřel. Je-li reakce příliš prudká, chladíme baňku zevně studenou vodou. Po přidání celého množství brombenzenu směs mícháme a zahříváme k mírnému varu až do úplného zreagování hořčíku.

Ethylenacetal 4,4-difenyl-4-hydroxybutan-2-onu

Reakce:



Postup:

Roztok fenylmagnesiumbromidu ochladíme a po kapkách k němu za stálého míchání přidáváme roztok **0,05 mol** ethylenacetalu ethyl-3-oxobutanoátu rozpuštěného v **25 cm³** bezvodého diethyletheru. Po přidání veškerého roztoku ethylenacetalu směs v baňce ztuhne. Baňku sejmete a v digestoři mícháme za chlazení vodou tyčinkou ještě asi **5 minut**. Za chlazení a stálého míchání přidáváme po částech směs **50 cm³**

vody a **50 g** ledu. V baňce se vytvoří dvě vrstvy. Horní (etherickou) odlijeme do dělicí nálevky. Ke spodní (gelovité) přidáme **25 cm³** diethyletheru a důkladně promícháme. Etherickou vrstvu přilijeme k prvnímu podílu v dělicí nálevce. Extrakci diethyletherem znova opakujeme stejným způsobem. Spojené etherické extrakty promyjeme **50 cm³** vody a vysušíme bezvodým síranem hořčnatým. Ether oddestilujeme na rotační vakuové odparce (Obrázek 34, str. 112), baňku zevně řádně zchladíme a získaný pevný zbytek překrystalujeme z ethanolu za použití aktivního uhlí jako adsorbentu. Změříme teplotu tání produktu a stanovíme jeho výtěžek.

Vlastnosti:

Tabelovaná teplota tání ethylenacetalu 4,4-difenyl-4-hydroxybutan-2-onu je 90–91 °C.

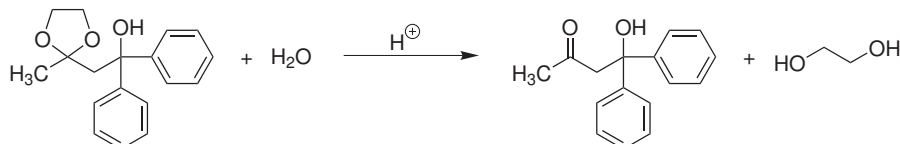
Doplňující otázky:

1. Při reakci brombenzenu s hořčíkem v bezvodém diethyletheru vzniká v malém množství jako vedlejší produkt bifenyl. Pokuste se navrhnout mechanismus reakce, která by za daných podmínek tuto látku mohla poskytovat.

Příprava 4,4-difenyl-4-hydroxybutan-2-onu

Reakce:

Tvorba acetalů je rovnovážná reakce, volbou podmínek lze posouvat reakční rovnováhu žádoucím směrem. Pokud je v reakční směsi například přítomen přebytek vody, dochází k posunu rovnováhy směrem k výchozí karbonylové sloučenině a alkoholu.



Postup:

Do baňky o objemu 100 cm³ navážíme **0,004 mol** ethylenacetalu 4,4-difenyl-4-hydroxybutan-2-onu, přidáme **25 cm³** směsi tvořené **1 cm³** kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol dm⁻³, **5 cm³** vody a **50 cm³** acetonu. Na baňku nasadíme zpětný chladič a směs refluxujeme **15 minut**. Po ochlazení nalijeme obsah baňky do směsi **10 cm³** nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a **10 cm³** vody. Produkt extrahujeme třikrát **20 cm³** etheru. Spojené etherické extrakty promyjeme **30 cm³** vody. Po vysušení bezvodým chloridem vápenatým odpaříme rozpouštědlo na rotační vakuové odparce (Obrázek 34, str. 112). Surový produkt rekrystalujeme z petroletheru za použití silikagelu jako adsorbentu. Změříme teplotu tání produktu a stanovíme jeho výtěžek.

Doplňující otázky:

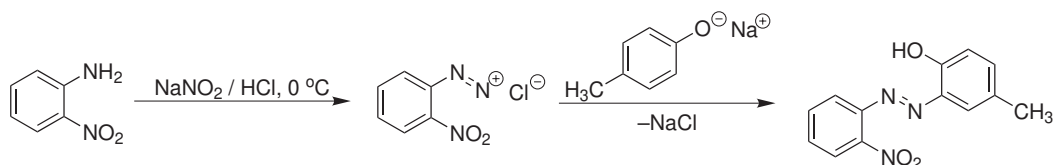
1. Proč se příprava 4,4-difenyl-4-hydroxybutan-2-onu z ethyl-3-oxobutanátu provádí přes stadium ethylenacetalu?

Příprava azobarviva

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

Reakce:

Reakcí primárních aminů a kyseliny dusité v kyselém prostředí vznikají diazoniové soli. Roztoky aromatických diazoniových solí jsou stále pouze při nízkých teplotách. Diazoniové soli jsou slabé elektrofilny, elektrofilní aromatickou substitucí aromátů bohatých na elektronovou hustotu vznikají často barevné azosloučeniny.



Postup:

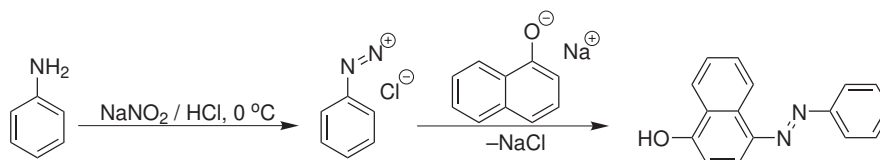
V kádince o objemu 250 cm³ smísíme **0,02 mol** hydroxidu sodného, **0,1 mol** uhličitanu sodného, **0,02 mol** *p*-kresolu a **60 cm³** vody, směs zahříváme (nevařit!) a mícháme v digestoři. Vzniklý roztok potom ochladíme na **0 °C**. V další kádince o objemu **100 cm³** si připravíme roztok diazoniové soli – **0,02 mol** *o*-nitroanilinu důkladně rozmícháme s **5,4 cm³** 35% kyseliny chlorovodíkové a přidáme **10 g** ledu. Pak pomalu za míchání přilijeme ochlazený roztok **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 **0–5 °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 jako sorbentu. Několik krystalů surového produktu však uchováme pro stanovení teploty tání a jako srovnávací vzorek pro tenkovrstvou chromatografii. Stanovíme teploty tání surového, rekrystalizovaného a chromatografií čistěného 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 o objemu 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** 35% 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 roztoku 1-naftolátu sodného přidáme **15 cm³** drceného ledu a za míchání do roztoku přefiltrujeme roztok diazoniové soli (do nálevky dáme trochu ledové tříště 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 propan-2-ol/toluen v objemovém poměru 1:1 s užitím aktivního uhlí jako sorbentu.

Vlastnosti:

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

Doplňující otázky:

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

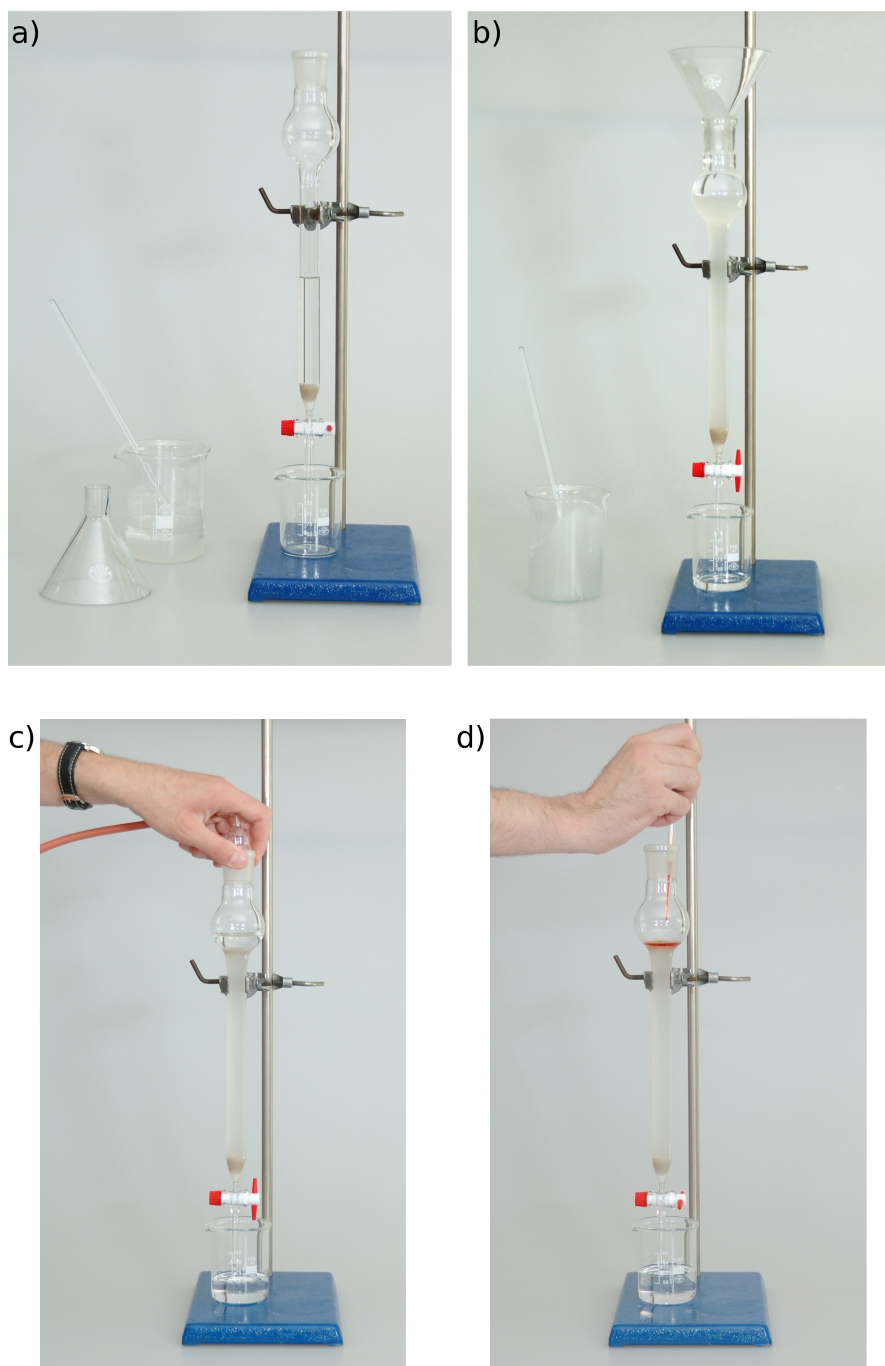
Dělení produktů reakce pomocí sloupcové chromatografie:

Produkty reakce budeme separovat na sloupci silikagelu s užitím toluenu jako mobilní fáze. Při provádění sloupcové chromatografie obvykle používáme množství silikagelu odpovídající přibližně třicetinásobku 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. Jednotlivé fáze dělení látek pomocí sloupcové chromatografie jsou zachyceny na obrázcích 36a–l na stranách 121 až 123.

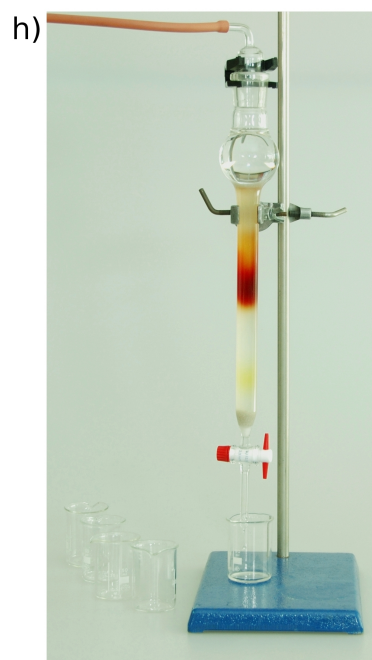
1. Na stojan upevníme ve svislé pozici plášť chromatografické kolony. Trubičku vedoucí ke kohoutu ucpeme smotkem vaty, vatu pečlivě upěchujeme dlouhou skleněnou tyčinkou tak, aby mezerami nemohly unikát pevné části náplně kolony. Zúženou část dna kolony nad vatovou ucpávkou pak vyplníme mořským pískem.
2. 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 (Obrázek 36a).
3. Do kádinky o objemu 400 cm³ navážíme silikagel (**23–24 g**), silikagel smísíme s malým množstvím mobilní fáze a vzniklou suspenzí 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.
4. 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 (Obrázek 36b). 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 (Obrázek 36c). **Při všech operacích dbáme na 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.

5. 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 (Obrázek 36d). 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 (Obrázek 36e). 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 (Obrázek 36f).
6. Otevřeme kohout kolony a vycházející mobilní fázi zachycujeme do čisté kádinky. Pozorujeme pohyb barevných zón sloupcem kolony s proudem mobilní fáze (Obrázek 36g). 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, malých kádinek nebo Erlenmeyerových baněk (Obrázek 36h). Velikost jednotlivých frakcí by měla být 10–15 cm³ (Obrázek 36i). 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 (Obrázek 36j).
7. Analyzujeme zachycené frakce (Obrázek 36k) 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 (Obrázek 34, str. 112).
8. Stanovíme výtěžek čistého produktu a jeho teplotu tání. Provedeme také tenkovrstvou chromatografií, 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!
9. Po skončení chromatografického dělení necháme vytéct všechnu mobilní fázi z kolony, poté na vývod kolony nasadíme zátku s vyvrtným otvorem a nasadíme na odsávací baňku. Baňku připojíme ke zdroji vakua a necháme sloupcem silikagelu procházet vzduch tak dlouho, až dojde k jeho vyschnutí (Obrázek 36l). Poté silikagel vysypeme do nádoby na chemické odpady.

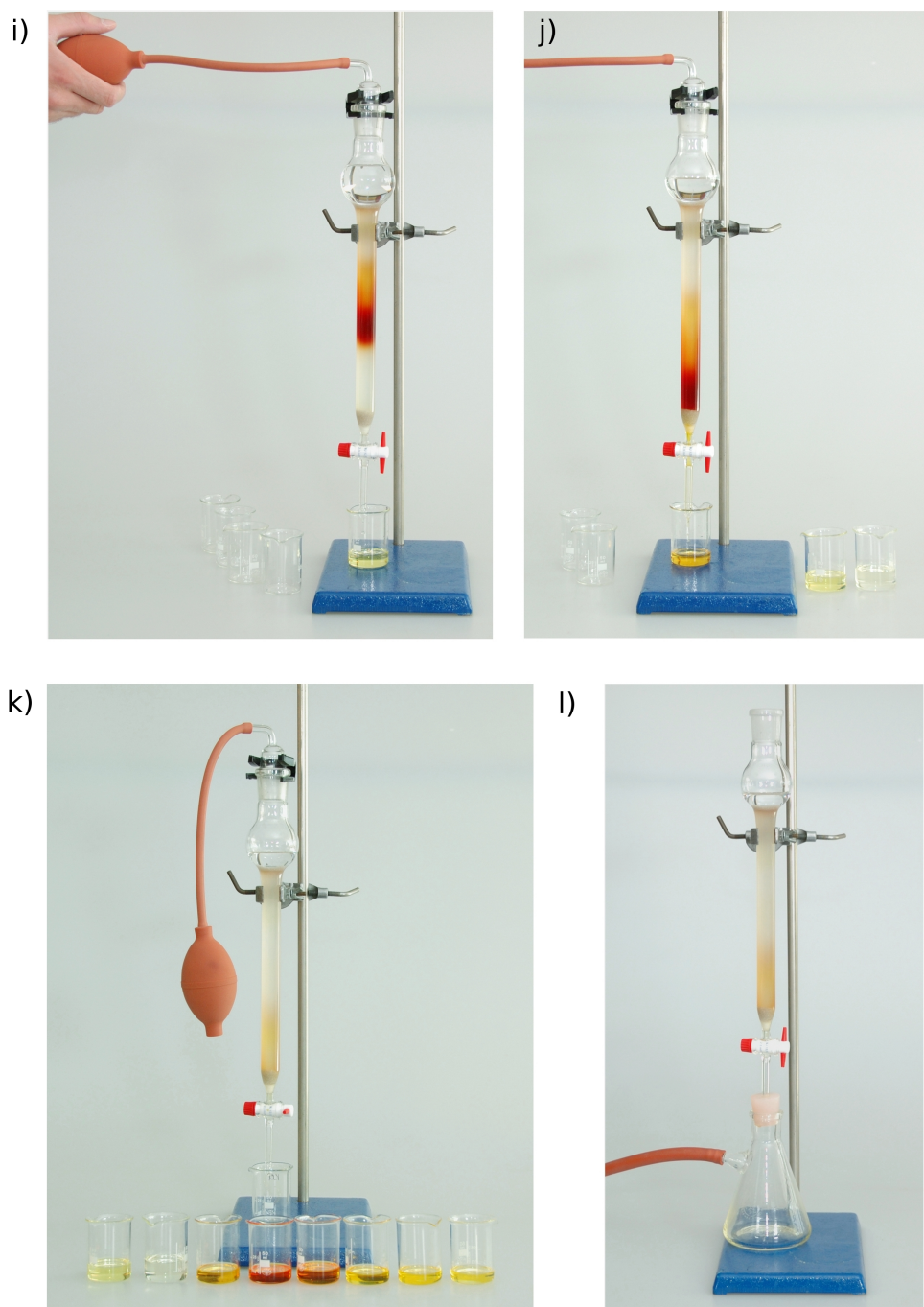
10. Všechny odpadní roztoky obsahující toluen stejně jako toluen odpařený na rotační vakuové odparce lijeme do označených odpadních lahví!



Obrázky 36a–d: Dělení azobarviv pomocí sloupcové chromatografie.



Obrázky 36e–h: Dělení azobarviv pomocí sloupcové chromatografie.

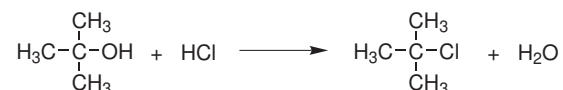


Obrázky 36i–l: Dělení azobarviv pomocí sloupcové chromatografie.

Příprava *tert*-butylchloridu

Reakce:

tert-Butylchlorid (2-chlor-2-methylpropan) lze připravit reakcí *tert*-butylalkoholu s 35% kyselinou chlorovodíkovou.



Postup:

V dělicí nálevce o objemu 250 cm³ protřepáváme **30 minut** směs **0,5 mol** *tert*-butylalkoholu se **130 cm³** 35% kyseliny chlorovodíkové. Je-li *tert*-butylalkohol částečně zkrystalizovaný, je potřeba jej roztavit rozehrátím na vodní lázni. Spodní vodnou vrstvu poté oddělíme a horní organickou vrstvu promýváme 10% vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného do neutrální reakce. Surový produkt vysušíme pevným chloridem vápenatým. Následně sušidlo odstraníme filtrací a surový produkt předestilujeme za použití aparatury se zábrusy NZ 14/23. Zaznamenáme teplotu varu produktu, stanovíme výtěžek, změříme index lomu a produkt analyzujeme pomocí plynové chromatografie.

Doplňující otázky:

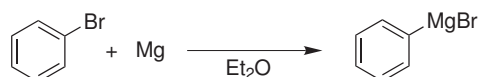
1. Jakým mechanismem tato reakce probíhá a proč?
2. Jaké by mohly vznikat vedlejší produkty?
3. Jak jinak by se dal nazvat produkt?

Příprava kyseliny benzoové

Příprava fenylmagnesiumbromidu

Reakce:

Reakcí alkyl- a arylhalogenidů s hořčíkem v bezvodých etherech vznikají organokovové sloučeniny typu RMgX nebo ArMgX (Grignardova činidla), jejichž reaktivita se vyznačuje vysokou bazicitou a nukleofilitou.



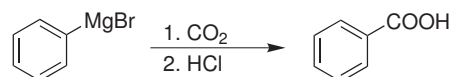
Postup:

Přípravu fenylmagnesiumbromidu uskutečníme v trojhrdlé baňce o objemu **250 cm³** opatřené zpětným chladičem, přikapávací nálevkou a míchadlem poháněným elektromagnetickou míchačkou. Celá aparatura je opatřena chlorkalciovými uzávěry (Obrázek 31, str. 108). Do baňky umístíme **0,05 mol** hořčíkových hoblin, **13 ml** suchého diethyletheru a zrno jodu. Do přikapávací nálevky nalijeme roztok **0,05 mol** brombenzenu ve **20 cm³** suchého diethyletheru. Nejdříve nalijeme do baňky asi **1/20** z celkového množství roztoku brombenzenu, směs promícháme a poté necháme bez míchání stát do začátku reakce, který poznáme podle vzniku slabého zákalu, částečného odbarvení a zahřívání reakční směsi. Po zahájení reakce přidáváme za míchání roztok zbylého roztoku brombenzenu takovou rychlostí, aby ether mírně vřel. Je-li reakce příliš prudká, chladíme baňku zevně studenou vodou. Po přidání celého množství brombenzenu směs mícháme a zahříváme k mírnému varu až do úplného zreagování hořčíku.

Příprava kyseliny benzoové

Reakce:

Reakcí Grignardových činidel s oxidem uhličitým vznikají soli karboxylových kyselin, které již dále s organokovem téměř nereagují a po okyselení reakční směsi poskytují odpovídající karboxylové kyseliny.



Postup:

Do kádinky s **1 mol** jemně rozdrceného pevného oxidu uhličitého (suchého ledu) přilijeme za intenzivního míchání etherický roztok fenylmagnesiumbromidu. Až se většina suchého ledu odpaří, přidáme **100 g** ledu a **30 cm³** zředěné kyseliny chlorovodíkové

(směs 35% HCl a vody v objemovém poměru 1:1). Za míchání tyčinkou vyčkáme, až se led rozpustí. Takto připravenou směs extrahujeme v dělicí nálevce dvakrát 20 cm^3 diethyletheru (je vhodné tímto etherem nejdříve spláchnout zbytky kyseliny benzoové ze stěny kádinky). Etherické extrakty spojíme a opět je v dělicí nálevce promyjeme nejdříve dvakrát 20 cm^3 vody a nakonec dvakrát 50 cm^3 5% vodného roztoku hydroxidu sodného. Spojené vodné alkalické extrakty povaříme v kádince krátce s aktivním uhlím, ochlazený roztok zfiltrujeme a filtrát nakonec okyselíme 35% kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučenou kyselinu benzoovou odsajeme, ještě přímo na filtru dokonale promyjeme vodou a vysušíme při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ve vakuové sušárně. Stanovíme její výtěžek a změříme teplotu tání.

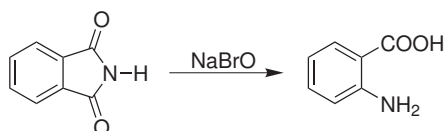
Doplňující otázky:

1. Proč se příprava Grignardova činidla provádí za vyloučení vzdušné vlhkosti?
2. Co by se stalo, jestliže by se do reakčního prostředí dostala voda před započítím a jestliže po skončení reakce?
3. V čem spočívá aktivace počátku reakce jodem (bromem)?
4. Dalo by se na přípravu Grignardova činidla použít jiné rozpouštědlo než diethylether? Které?
5. Jaký vliv bude mít na průběh reakce použití plynného oxidu uhličitého místo pevného?
6. Co se stane po protřepání etherického roztoku kyseliny benzoové s vodným roztokem hydroxidu sodného?

Příprava kyseliny anthranilové

Reakce:

Primární amidy karboxylových kyselin podléhají v bazických vodných roztocích bromnanů a chlornanů Hofmannovu odbourávání za vzniku oxidu uhličitého a o atom uhlíku kratšího primárního aminu. Meziproduktem reakce je isokyanát, který za reakčních podmínek aduje vodu za vzniku nestálé kyseliny karbamové, jejíž dekarboxylací vznikají konečné produkty přeměny. Reakci rovněž poskytují imidy karboxylových kyselin, které se jen odlišují mechanismem vzniku isokyanátu. Působením alkalického roztoku bromnanu sodného na ftalimid připravíme kyselinu anthranilovou (2-aminobenzoovou).



Postup:

V kádince o objemu 150 cm³ rozpustíme **14 g** hydroxidu sodného v **80 cm³** destilované vody a ochladíme v chladicí lázni na teplotu **–5 až 0 °C** (suchým ledem, který vhazujeme do lázně naplněné ethanolem nebo acetonem, nebo směsí ledu a NaCl). Potom za stálého míchání přidáváme **3,6 cm³** bromu po kapkách přímo z odměrného válce. Rychlost přikapávání volíme tak, aby se jednotlivé kapky stačily rozpustit a aby teplota směsi stále zůstávala v rozmezí **0–5 °C**. V míchání pokračujeme dokud se veškerý brom nerozpustí. Mezitím si v kádince o objemu 150 cm³ připravíme suspenzi **10 g** ftalimidu v **15 cm³** destilované vody. Kádinku se suspenzí vložíme do chladicí lázně a k suspenzi opatrně přidáváme za stálého míchání roztok prve připravený rozpuštěním bromu ve vodném roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs ponecháme v chladicí lázni za stálého míchání ještě **20 minut** po rozpuštění suspenze ftalimidu. Potom kádinku z lázně odstraníme a v příležitostném míchání pokračujeme, dokud reakční směs nedosáhne teploty laboratoře. Dále reakční směs zvolna ohřejeme na **80 °C** a přidáme **8 g** drceného hydroxidu sodného. Horký roztok zfiltrujeme do kádinky o objemu 400 cm³. Po ochlazení filtrát opatrně zneutralizujeme 35% kyselinou chlorovodíkovou na **pH = 7**. Průběh neutralizace sledujeme pH papírkem. Kyselinu anthranilovou vyloučíme z roztoku opatrným přidáním **10 cm³** ledové kyseliny octové za intenzivního míchání. Produkt odsajeme, promyjeme malým množstvím ledové vody a rekrystalizujeme z vody za použití aktivního uhlí jako adsorbentu. Změříme teplotu tání produktu a stanovíme jeho výtěžek.

Doplňující otázky:

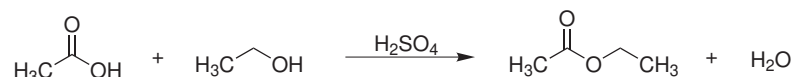
1. Hofmannovu odbourávání amidů podléhají pouze primární amidy karboxylových kyselin. Je odbourávání ftalimidu výjimkou?

2. Proč se k vyloučení kyseliny anthranilové používá kyselina octová a nikoli chlorodíková?
3. Jaký plyn se uvolňuje při přípravě kyseliny anthranilové?
4. Co znamená pojem „ledová“ kyselina octová?

Příprava ethyl-acetátu

Reakce:

Běžnou metodou přípravy esterů karboxylových kyselin je kyselá katalyzovaná kondenzace alkoholu a příslušné kyseliny. Tato esterifikace je rovnovážnou reakcí, volbou reakčních podmínek lze posouvat reakční rovnováhu žádoucím směrem.



Postup:

Do baňky o objemu 100 cm³ nalijeme **0,1 mol** ethanolu a **6 cm³** koncentrované kyseliny sírové. Baňku ponoříme do olejové lázně a postavíme destilační aparaturu se zábrusy NZ 29/32. Na baňku nasadíme Claisenův nástavec opatřený sestupným chladičem, na nástavec dále nasadíme zábrusové jádro, přes jehož konec je přetažen kousek ustřižené pryžové hadice. Zábrusovým jádrem zavedeme do destilační baňky prodlouženou trubici přikapávací nálevky tak, aby její konec zasahoval pod hladinu kapaliny v baňce. Pryžová hadice by měla přilnout ke stěně trubice přikapávačky a zajistit tak těsnost spoje. Po sestavení aparatury začneme lázeň vyhřívat na **140 °C**. Mezitím si připravíme esterifikační směs složenou z **0,9 mol** ethanolu a **1 mol** kyseliny octové. Z dělicí nálevky nejdříve přidáme v jedné dávce **5 cm³** této směsi a zbytek esterifikační směsi přidáváme tak rychle, jak rychle destiluje vznikající ester. Surový ester protřepeme třikrát **20 cm³** 15% roztoku uhličitanu sodného, až se již neuvolňují bublinky plynu (**pozor na vyražení špuntu dělicí nálevky během protřepávání**). Pak následuje protřepání produktu s **20 cm³** nasyceného roztoku chloridu vápenatého a jeho vysušení bezvodým chloridem vápenatým. Surový produkt predestilujeme za použití aparatury s NZ 14/23 zábrusy. Sledujeme a zapisujeme teplotní průběh destilace. Stanovíme výtěžek, změříme index lomu a produkt analyzujeme pomocí plynové chromatografie.

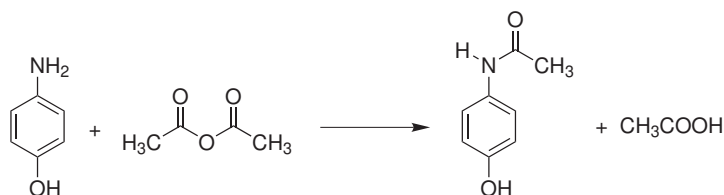
Doplňující otázky:

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?

Příprava *N*-(4-hydroxyfenyl)acetamidu

Reakce:

N-(4-hydroxyfenyl)acetamid lze připravit reakcí acetanhydridu (nebo jiného acetylačního činidla) se 4-aminofenolem.



Postup:

V Erlenmeyerově baňce o objemu 100 cm³ suspendujeme **10,9 g** *p*-aminofenolu v **20 cm³** destilované vody, do baňky vložíme magnetické míchadlo, k baňce připojíme zpětný chladič a baňku postavíme na elektromagnetickou míchačku. Za intenzivního míchání suspenze přidáme po kapkách **11 cm³** acetanhydridu. Po rozpuštění *p*-aminofenolu směs ještě asi **10 minut** mícháme, následně baňku ponoříme do studené vody. Vzniklé nahnědlé krystaly odsajeme na Büchnerově nálevce a promyjeme malým množstvím vody ledové vody. Surový produkt rekrystalizujeme v baňce o objemu 100 cm³ z velmi malého množství vody. Pokud nedojde za varu k rozpuštění veškerého produktu, přidáváme malá množství vody tak dlouho, až dojde k jeho rozpuštění. K horkému roztoku přidáme malé množství aktivního uhlí jako adsorbentu a suspenzi za horka přefiltrujeme. Filtrát ochladíme v ledové lázni, vzniklé krystaly odsajeme na Büchnerově nálevce, promyjeme malým množstvím vody a necháme sušit ve vyhřívané vakuové sušárně na chemické produkty. Stanovíme teplotu tání čistého produktu, identitu produktu můžeme potvrdit změřením infračerveného spektra nebo pomocí tenkovrstvé chromatografie s využitím ethyl-acetátu jako mobilní fáze.

Poznámka:

N-(4-Hydroxyfenyl)acetamid je velmi rozšířené antipyretikum a analgetikum, známé pod názvem paracetamol.

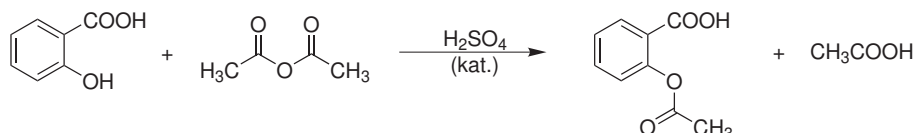
Doplňující otázky:

1. Navrhněte přípravu 4-aminofenolu z fenolu.

Příprava kyseliny acetylsalicylové

Reakce:

Kyselinu acetylsalicylovou (2-acetyloxybenzoovou) lze poměrně snadno připravit reakcí kyseliny salicylové s acetylačními činidly, například acetanhydridem nebo acetylchloridem.



Postup:

V baňce o objemu 100 ml smísíme **10 g** kyseliny salicylové s **19 cm³** anhydridu kyseliny octové dobře protřepeme. Do reakční směsi potom přidáme **15 kapek** koncentrované kyseliny sírové směs zahřejeme pod zpětným chladičem na **35 °C**, až se obsah baňky rozpustí. Potom zvýšíme teplotu na **45 °C** a reakční směs promícháváme tak dlouho, dokud se nevyloučí krystaly produktu.

Vyloučené krystaly vymyjeme z baňky **200 cm³** destilované vody do kádinky. Vodnou suspenzi zahřejeme k varu. Ochlazením z roztoku vyloučíme krystaly kyseliny acetylsalicylové, které poté odsajeme na Büchnerově nálevce a promyjeme důkladně studenou vodou.

Produkt rekrystalujeme ze směsi ethanol/voda v objemovém poměru 1:1 za použití aktivního uhlí jako adsorbentu. Rekrystalizovaný produkt sušíme ve vyhřívané vakuové sušárně na chemické produkty. Stanovíme teplotu tání čistého produktu, identitu produktu můžeme potvrdit také změřením infračerveného spektra nebo pomocí tenkovrstvé chromatografie s využitím ethyl-acetátu jako mobilní fáze.

Poznámka:

Kyselina acetylsalicylová je velmi rozšířené antipyretikum a analgetikum. Příprava samotné kyseliny salicylové vychází z fenolu a je poměrně jednoduchá. Kyselina salicylová vzniká působením oxidu uhličitého na fenolát sodný za zvýšeného tlaku a teploty (Kolbeho-Schmittova reakce).

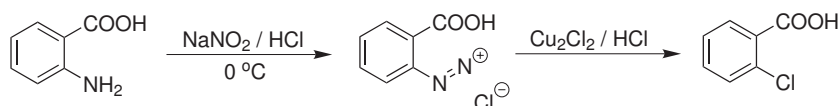
Doplňující otázky:

1. Tablety s kyselinou acetylsalicylovou vykazují často octový zápach, který se objevuje zvláště ve styku tablet se vzdušnou vlhkostí. Pokuste se vznik tohoto zápachu vysvětlit.

Příprava kyseliny 2-chlorbenzoové

Reakce:

Kyselinu anthranilovou (2-aminobenzoovou) lze Sandmeyerovou reakcí převést na kyselinu 2-chlorbenzoovou.



Postup:

V kádince o objemu 400 cm³ smísíme **0,025 mol** kyseliny anthranilové se **7 cm³** 35% kyseliny chlorovodíkové, směs rozmícháme a následně přidáme **20 g** ledu. Jakmile klesne teplota směsi pod **3 °C**, začneme přikapávat ochlazený roztok **0,025 mol** dusitanu sodného v **5 cm³** destilované vody, který jsme ochladili na **0–5 °C**. Směs neustále promícháváme a teplotu udržujeme v rozmezí **0–5 °C**. Průběh tvorby diazoniové soli sledujeme pomocí jodoškrobového papírku v intervalu asi **20 minut**. Dále si připravíme roztok **0,025 mol** chloridu měďného v **15 cm³** 35% kyseliny chlorovodíkové. Roztok ochladíme na teplotu **0 °C** a pomalu za intenzivního míchání jej opatrně přilijeme k roztoku diazoniové soli v kádince o objemu 400 cm³. Reakce probíhá velmi intenzivně a směs silně pění. Reakční směs potom necháme stát **1 hodinu** za občasného promíchání. Vyloučenou kyselinu 2-chlorbenzoovou odsajeme na Büchnerově nálevce, promyjeme malým množstvím studené vody a rekrystalizujeme ze směsi voda-ethanol v objemovém poměru 2:1 za přídavku aktivního uhlí jako adsorbentu. Stanovíme výtěžek produktu a změříme jeho teplotu tání.

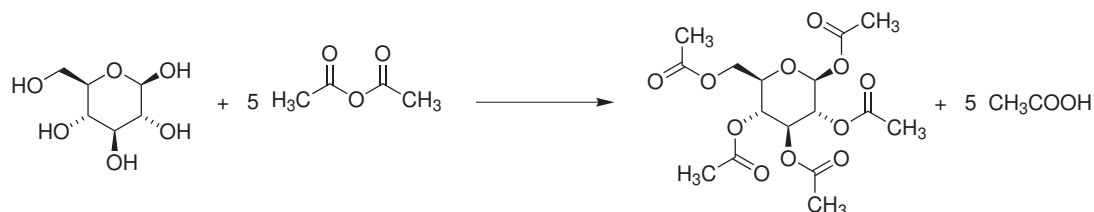
Doplňující otázky:

1. Proč musíme při přípravě diazoniové soli udržovat teplotu v rozmezí 0–5 °C?
2. Do jaké skupiny reakcí byste přípravu kyseliny 2-chlorbenzoové zařadili?
3. Co je principem indikace konce reakce jodoškrobovým papírkem?
4. Jaký plyn se uvolňuje při přípravě kyseliny 2-chlorbenzoové?

Příprava 1,2,3,4,6-penta-*O*-acetyl- β -D-glukopyranosy

Reakce:

Sloučeniny obsahující –OH skupiny mohou být esterifikovány různými acylačními činidly, jako jsou např. anhydridy kyselin nebo jejich halogenidy.



Postup:

Do dvouhrdlé baňky o objemu 100 cm³ vpravíme teflonové míchadlo, **0,04 mol** taveného (bezvodého) octanu sodného a **25 cm³** acetanhydridu. Do bočního hrdla uchytíme zábrusové jádro, přes jehož konec je přetažen kousek pryžové hadice. Přes zábrusové jádro zavedeme do baňky teploměr tak, aby zasahoval do reakční směsi. Pryžová hadice by měla těsně doléhat na stěny teploměru. Ihned začneme míchat reakční směs elektromagnetickou míchačkou. Směs v baňce zahřejeme na teplotu **70 °C**, po dosažení této teploty přidáme **0,03 mol** glukosy a směs dále zahříváme pod zpětným chladičem za stálého míchání po dobu **1 hodiny**. Teplotu reakční směsi během této doby udržujeme na **100 °C**. Z počátku je reakce velmi exotermická, proto je třeba teplotu pečlivě sledovat a včas zabránit přehřátí reakční směsi. Po skončení reakce směs nalijeme na ledovou tříšť tvořenou **100 g** ledu a **50 g** destilované vody a látku necháme vykristalovat. Po rozpuštění ledu surový produkt odsajeme na Büchnerově nálevce, promyjeme **25 cm³** vody a důkladně zbavíme vody vymačkáním. Produkt rekrystalizujeme ze **100 cm³** směsi ethanolu a vody v objemovém poměru 3:2 s použitím aktivního uhlí jako adsorbentu. Rekrystalizovaný produkt sušíme ve vakuové sušárně. Stanovíme výtěžek produktu a jeho teplotu tání.

Komentář:

Tabelovaná hodnota tání produktu je 131–132 °C.

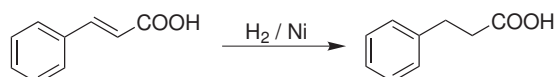
Doplňující otázky:

1. Proč je produkt pětinasobné acetylce na rozdíl od glukosy špatně rozpustný ve vodě?

Příprava kyseliny 3-fenylpropanové

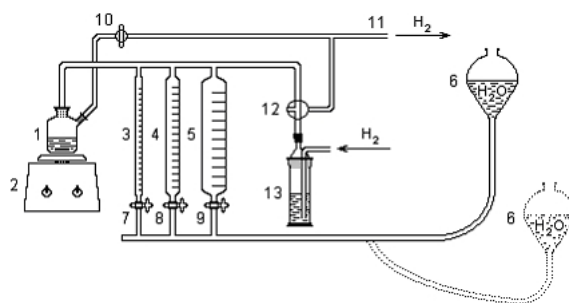
Reakce:

Kyselinu 3-fenylpropanovou připravíme hydrogenací kyseliny skořicové (3-fenylprop-2-enové) za katalýzy Raneyovým niklem.



Postup:

Hydrogenaci kyseliny skořicové budeme provádět ve speciální aparatuře znázorněné na obrázku 37.



Obrázek 37: Schéma aparatury pro hydrogenaci kyseliny skořicové.

1. **Provedeme aktivaci katalyzátoru (Raney-Ni).** Vrchovatou malou lžičku katalyzátoru vložíme do Erlenmeyerovy baňky a přidáme **30–40 cm³** ethanolu. Na plotýnkovém vařiči přivedeme k varu a velmi krátce povaříme. Při zahřívání směs pozorujeme a mícháme. Poté baňku sejmem z vařiče a směs dekantujeme. Po dekantaci ke katalyzátoru opět přilijeme ethanol a celý postup aktivace opakujeme. **Aktivaci provádíme nejméně třikrát.**
2. Aktivovaný dekantovaný katalyzátor pomocí ethanolu (asi **50 cm³**) vypláchneme z Erlenmeyerovy baňky do suché hydrogenační nádoby (**1**), přidáme **0,02 mol** suché rozetřené kyseliny skořicové a vložíme teflonové míchadlo.
3. Pod hydrogenační nádobku (**1**) umístíme elektromagnetickou míchačku (**2**) pro pohon míchadla.
4. Kalibrované válcové nádoby (**3**), (**4**) a (**5**) naplníme po horní barevnou značku vodou z nádoby (**6**) na principu spojených nádob.
5. Kohouty (**7**), (**8**) a (**9**) uzavřeme.

6. Kohoutem (10) spojíme hydrogenační aparaturu s atmosférou a hadicí (11) umístíme do odtahu z laboratoře (do digestoře).
7. Trojcestný kohout (12) nastavíme tak, abychom mohli z tlakové láhve zavádět vodík přes promývačku s roztokem manganistanu draselného (13) do hydrogenační aparatury. Vodík přivádíme do aparatury asi **5 minut** za účelem jejího propláchnutí.
8. Potom omezíme přívod vodíku na minimum, uzavřeme kohout (10) a současně trojcestný kohout (12) nastavíme tak, aby vodík měl volný průchod do odtahu (mimo hydrogenační aparaturu).
9. Nádobku (6) přemístíme do spodní polohy, otevřeme kohouty (7), (8), (9), zvětšíme přívod vodíku, který trojcestným kohoutem (12) zavádíme do hydrogenační aparatury tak dlouho, až vodík vytlačí vodu z nádobek (3), (4), (5) do nádoby (6).
10. Následně nastavením kohoutu (12) zamezíme přístupu vodíku do hydrogenační aparatury a přívod vodíku uzavřeme ventilem na tlakové láhvi.
11. Potom překontrolujeme správnost naplnění hydrogenační aparatury vodíkem tak, že při vyrovnaných hladinách v nádobce (6) a nádobkách (3), (4), (5) musí sahat hladina vody po značku odpovídající nule v nádobkách (3), (4), (5). Podle potřeby upustíme přebytečný vodík do atmosféry kohoutem (12).
12. Ihned uzavřeme kohouty (7) a (8), nádobku (6) přemístíme do horní polohy a překontrolujeme těsnost aparatury tak, že vyčkáme asi **10 minut**. Jestliže se během této doby hladina vody v nádobce (5) nezmění, lze považovat aparaturu za dostatečně těsnou.
13. Reakční směs v nádobce začneme míchat a od tohoto okamžiku v časových intervalech **15 minut** odečítáme spotřebu vodíku, a to vždy při vyrovnaných hladinách v nádobce (6) a v nádobce (5).
14. Jakmile voda naplní nádobku (5), uzavřeme kohout (9), otevřeme kohout (8) a začneme používat nádobku (4). Podobně můžeme využít i nádobku (3).
15. Hydrogenaci můžeme považovat za skončenou, jestliže v intervalu **15 minut** již nedojde ke znatelné spotřebě vodíku.

Sestrojíme křivku závislosti spotřeby vodíku (v cm^3) na čase (v minutách), tzv. hydrogenační křivku. Po skončení hydrogenace odstraníme katalyzátor ze směsi filtrací. Katalyzátor na filtračním papíru promyjeme navíc asi **15 cm^3** teplého ethanolu. Filtrační papír propíchneme a použitý katalyzátor spláchneme ethanolem (nejlépe ze stříčky) do lahvičky opatřené nápisem „Použitý Raney-Ni“. **Je nutné zajistit, aby na filtračním papíru nezůstal Raneyův Ni, který je po vyschnutí samozápalný!** Z filtrátu odpaříme ethanol na rotační vakuové odparce (Obrázek 34, str. 112).

Po ochlazení vykrytaluje kyselina 3-fenylpropanová, kterou rekrystalujeme z vody pod zpětným chladičem za použití aktivního uhlí jako adsorbentu. Produkt sušíme za laboratorní teploty v exikátoru. Stanovíme výtěžek a změříme teplotu tání.

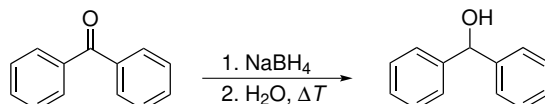
Doplňující otázky:

1. Proč se musí aktivovaný Raneyův nikl uchovávat pod ethanolem?
2. Katalytická hydrogenace je adiční reakce. Jedná se o adici *syn* nebo *anti*?
3. Kyselina skořicová může existovat ve formě dvou izomerů. O jaké izomery se jedná?
4. Bylo by možné hydrogenaci provádět i s jinými typy katalyzátorů? Jestliže ano, o jaké katalyzátory by se jednalo?

Příprava 1,1-difenylmethanolu

Reakce:

Aldehydy a ketony reakcí s komplexními hydridy boru a hliníku poskytují příslušné alkoholy. Tetrahydridoboritan sodný je mírné redukční činidlo, které redukuje aldehydy a ketony, ale zachovává jiné méně reaktivní funkční skupiny.



Postup:

V baňce o objemu 25 cm³ opatřené zpětným chladičem rozpustíme **0,012 mol** benzofenonu v **10 cm³** methanolu a zahřejeme topným hnízdem tak, aby se veškerý benzofenon rozpustil. Poté roztok ochladíme v ledové lázni. K roztoku pomalu přidáme **0,011 mol** tetrahydridoboritanu sodného a vzniklou směs občas protřepáváme po dobu **20 minut**. Následně přidáme **10 cm³** vody a směs povaříme asi **10 minut**. Po ochlazení reakční směsi v ledové lázni dojde k vyloučení bílých krystalů produktu, které odsajeme na Büchnerově nálevce, důkladně vymačkáme a necháme asi **10 minut** prosávat vzduchem. Surový produkt rekrystalizujeme z petroletheru za použití vhodného sorbentu. Rekrystalizovaný produkt sušíme na vzduchu. Identitu produktu ověříme stanovením teploty tání a pomocí tenkovrstvé chromatografie, kdy jako mobilní fáze slouží směs petroletheru a ethyl-acetátu v objemovém poměru 4:1.

Vlastnosti:

1,1-Difenylmethanol (benzhydrol) je pevná krystalická látka s teplotou tání 65–67 °C.

Doplňující otázky:

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

Použitá literatura

1. Pazdera P., Potáček M.: *Cvičení z metod organické chemie*. Masarykova univerzita, Brno 1992.
2. Růžička A., Žák Z., Mareček A.: *Laboratorní technika a cvičení z anorganické chemie*. Masarykova univerzita, Brno 1995.
3. Beňovský P.: *Organická chemie organická syntéza*. Masarykova univerzita v Brně, Brno 2003.
4. Hlaváč J., Wiedermannová I., Hradil P.: *Vybrané úlohy z preparativní organické chemie I*. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2002.
5. Macháček V., Kulháněk J., Kaválek J., Ludwig M., Mindl J., Panchartek J., Pytela, O., Sedlák M., Socha J., Čegan A.: *Návody pro laboratorní cvičení z organické chemie*. Univerzita Pardubice, Pardubice 1999.
6. Harwood L. M., Moody C. J., Percy J. M.: *Experimental organic chemistry: standard and microscale*, 2nd ed. Wiley-Blackwell, 1999.
7. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle, D.: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. John Wiley & Sons, 2005.
8. Birmingham J.: „Synthesis of Cyclopentadiene Metal Compounds“, *Adv. Organometallic Chem.* **1965**, 2, 365.
9. Wilkinson G.: „Ferrocene“, *Organic Syntheses* **1963**, Coll. Vol. 4, 473.
10. Ciaccio J. A., Bravo R. P., Drahus A. L., Biggins J. B., Concepcion R. V., Cabrera, D.: „Diastereoselective Synthesis of (+/–)-1,2-Diphenyl-1,2-propanediol“, *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 531.
11. Lachman A.: „Benzophenone Oxime“, *Organic Syntheses* **1943**, Coll. Vol. 2, 70.
12. Naik S., Bhattacharjya G., Talukdar B., Patel B. K.: „Chemoselective Acylation of Amines in Aqueous Media“, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1254.

Chemická syntéza – návody k praktiku

Mgr. Jaromír Literák, Ph.D., RNDr. Slávka Janků, Ph.D.,
prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.

Vydala Masarykova univerzita roku 2012

1. vydání, 2012 náklad 300 výtisků

Tisk Tiskárna Knopp, Černice 24,
549 01 Nové Město nad Metují

ISBN 978-80-210-5776-0