

# Návody k úlohám

**OBSAH****Návody k úlohám**

1 Příprava odměrného roztoku NaCl, výpočet jeho koncentrace a určení hustoty roztoku.	3
2 Dělení směsi $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O + Cr_2O_3$ .	5
3 Určení složení azeotropické směsi chlorovodík - voda.	8
4 Extrakce rostlinných barviv v Soxhletově přístroji.	12
5 Destilace směsi aceton + toluen na jednoduché destilační aparatuře.	15
6 Rektifikace směsi aceton + toluen na Jantzenově koloně.	18
7 Destilace vody za sníženého tlaku a určení závislosti tlaku jejích nasycených par na teplotě.	21
8 Určení relativní molekulové hmotnosti plynů a par s využitím stavové rovnice plynů.	23
9 Stanovení relativní atomové hmotnosti hořčíku a hliníku.	26
10 Dehydratace modré skalice.	29
11 Měření elektrodoových potenciálů kovových elektrod prvního druhu a ověření platnosti Nernstovy rovnice.	32
12 Určení relativní atomové hmotnosti mědi.	34
13 Izolace trimyristinu z muškátového oříšku.	37
14 Příprava modré skalice $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a ověření čistoty chelatometrickou titrací.	38
15 Příprava Mohrovy soli a ověření čistoty manganometrickou titrací.	43
16 Příprava jodidu čínicitého $SnI_4$ a jeho čištění vakuovou sublimací.	46
17 Příprava paracetamolu.	50
18 Příprava terc-butylchloridu.	54

## ÚLOHA 1 PŘÍPRAVA ODMĚRNÉHO ROZTOKU NaCl, VÝPOČET JEHO KONCENTRACE A URČENÍ HUSTOTY ROZTOKU

### Úvod

Složení vícesložkových soustav se zpravidla vyjadřuje pomocí relativního obsahu uvažované složky v soustavě. Lze to učinit mnoha způsoby, z nichž se pro vyjádření koncentrace roztoku nejčastěji využívají molarita, molalita a hmotnostní zlomek, který je z praktických důvodů často udáván v hmotnostních %.

$$\text{Molarita roztoku} \quad c_M = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M_A V} \quad [\text{mol dm}^{-3}] \quad (1)$$

kde  $n_A$  látkové množství sloučeniny A o hmotnosti  $m_A$   
 $M_A$  molární hmotnost A  
 $V$  objem roztoku

Proto je snadné určit molaritu roztoku, známe-li navážku  $m_A$  rozpuštěné látky a objem  $V$  připraveného roztoku. Využívá se toho zejména v analytické chemii v odměrné analýze. Roztoky o přesné molární koncentraci se připravují v odměrných baňkách, které zaručují definovaný objem roztoku.

Koncentrace vyjádřená pomocí objemu se ovšem mění s teplotou v důsledku objemové roztažnosti roztoku. Tomu se lze vyhnout, vztáhneme-li obsah rozpuštěné látky na hmotnost rozpouštědla, jako je tomu při vyjádření molální koncentrace, nebo na hmotnost roztoku, udáváme-li koncentraci v hmotnostních procentech.

$$\text{Molalita roztoku} \quad c'_M = \frac{n_A}{m_R} = \frac{m_A}{M_A m_R} \quad (\text{mol kg}^{-1}); \text{ kde } m_R \text{ hmotnost rozpouštědla v kg} \quad (2)$$

$$\text{Koncentrace roztoku v hmotnostních \%} \quad c_w = \frac{m_A}{m_A + m_R} \cdot 100 \quad (\% \text{ hm.}) \quad (3)$$

V této úloze se seznámíte se správným způsobem přípravy odměrného roztoku NaCl a vypočtete jeho molární koncentraci. Abyste mohli vyjádřit jeho molární koncentraci a hm. %, musíte zjistit také hmotnost použitého rozpouštědla, popř. vzniklého roztoku. Při objemech roztoku do 100 cm<sup>3</sup> by bylo nejvhodnější zjistit ji vážením, avšak při větších objemech přináší problémy omezená váživost analytických vah. Proto je účelné zjistit nejprve hustotu roztoku  $\rho$  a z ní vypočítat potřebnou hmotnost roztoku. Je-li pro roztoky uvažované látky známa závislost jejich hustoty na molaritě (viz Tab 3-1), můžeme zjistit hustotu připraveného roztoku numerickou nebo grafickou interpolací mezi hustotami dvou roztoků o nejbližší koncentraci. Nejsou-li takové údaje k dispozici, je třeba hustotu roztoku určit experimentálně pomocí pyknometru nebo hustoměru (areometru). V této úloze využijete všechny možnosti, zjištěné hodnoty hustot vzájemně porovnáme.

### Úkoly

1. Připravte 250 cm<sup>3</sup> odměrného roztoku ze zadané navážky NaCl a vypočítejte jeho molární koncentraci.
2. Pomocí vody proveďte kalibraci pyknometru a vypočítejte jeho přesný objem.
3. Experimentálně stanovte hustotu připraveného roztoku pyknometricky a pomocí hustoměru.
4. S využitím tabulky 3-1 vytvořte graf závislosti hustoty na molární koncentraci roztoku NaCl a odečtěte z něj hustotu odpovídající molární koncentraci připraveného roztoku.
5. Hustotu připraveného roztoku NaCl určete rovněž lineární interpolací mezi hustotami dvou roztoků o nejbližší molaritě. Protože v užším rozsahu koncentrací je hustota roztoků lineárně závislá na jejich molární koncentraci, můžete určit rovnici odpovídající přímkou. Po dosažení koncentrace roztoku z této rovnice vypočtete jeho hustotu.
6. Vypočítané i experimentálně určené hodnoty hustot porovnejte.
7. Vypočtenou hustotu roztoku pomocí lineární interpolace použijte k určení molality a koncentrace v hmotnostních procentech připraveného roztoku NaCl.

### Pracovní postup

- Připravte 250 cm<sup>3</sup> odměrného roztoku ze 7,5 až 8,0 g NaCl. Přesnou navážku určete na analytických vahách.
- Do 250ml odměrné baňky vsuňte nálevku s dlouhou stopkou a navážku z lodičky kvantitativně spláchněte destilovanou vodou ze stříčky do baňky. Pečlivě rovněž opláchněte lodičku i nálevku (obr 3-1).
- Doplňte odměrnou baňku asi do 3/4 vodou a po rozpuštění NaCl (obsah v baňky promíchejte kroužením) doplňte roztok vodou tak, aby jeho meniskus roztoku dotýkal značky udávající objem 250 cm<sup>3</sup>. Vodu přidávejte nejprve ze stříčky, poslední podíl přidávejte kapátkem.

- Není-li teplota použité vody 20 °C, doplňte roztok v odměrné baňce na cca 249 cm<sup>3</sup> a vytemperujte ho. Teprve poté ho můžete doplnit na objem 250 cm<sup>3</sup>.
- Baňku uzátkujte a několikanásobným převrácením obsah baňky důkladně promíchejte.
- Stanovte hustotu roztoku areometrem i pyknometricky (viz praktická cvičení 1.3 HUSTOTA)

## Kalibrace pyknometru – určení přesného objemu pyknometru

- Na analytických vahách zvažte prázdný suchý pyknometr i se zábrusovou zátkou -  $m_{p+vz}$ . Pyknometr -  $p$  obsahuje malé množství vzduchu -  $m_{vz}$ .
- Zvažte pyknometr naplněný připraveným roztokem NaCl i se zátkou –  $m_{p+NaCl}$ . Roztok NaCl v pyknometru nesmí obsahovat bublinky.
- Pyknometr vyprázdněte a řádně vymyjte destilovanou vodou. Nezapomeňte opláchnout i zátku. Změřte teplotu destilované vody a z tabulek určete její hustotu -  $\rho_{vody}$
- Zvažte pyknometr naplněný vodou i se zátkou –  $m_{p+v}$ . Vodu do pyknometru nalévejte, **nestříkejte stříčkou!**
- Vypočítejte:
  - Hmotnost prázdného pyknometru  $m_p = m_{p+vz} - m_{vz}$ ;  $V_{vz} \approx 25 \text{ cm}^3$ ,  $\rho_{vz} = 0,0013 \text{ g cm}^{-3}$  pro 20 °C
  - Objem pyknometru  $V_p = V_v = (m_{p+v} - m_p) / \rho_{vody}$
  - Hustotu roztoku NaCl

**Tabulka 3-1** Závislost hustoty zředěných vodních roztoků NaCl při 20 °C na koncentraci

$c_w$ [% hm.]	$c_M$ [mol dm <sup>-3</sup> ]	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]
1	0,1720	1,0053
2	0,3465	1,0125
4	0,7027	1,0268
6	1,0690	1,0413



**Obr 3-1** Příprava odměrného roztoku NaCl-splachování navážky do odměrné baňky.

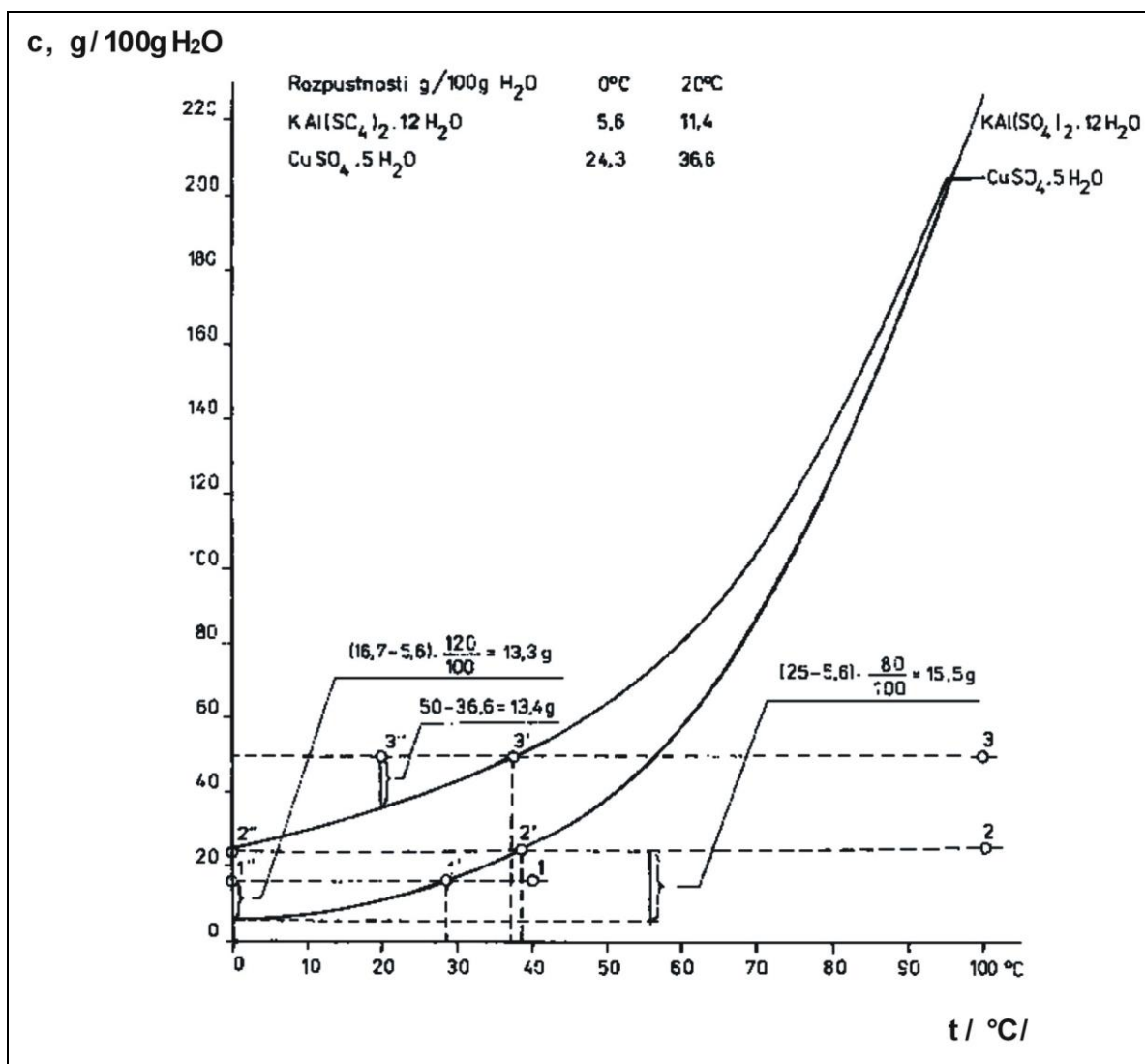
**ÚLOHA 2 DĚLENÍ SMĚSI  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O + Cr_2O_3$**

**Úvod**

Rozpustnost tuhých látek v jednotlivých druzích rozpouštědel je různá. Některé sloučeniny jsou prakticky nerozpustné ve všech známých rozpouštědlech, jiné se naopak dobře rozpouštějí v jednom nebo i ve více rozpouštědlech. Iontové sloučeniny jsou velmi často dobře rozpustné ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech, kdežto organické nepolární sloučeniny jsou naopak rozpustné v nepolárních rozpouštědlech a nerozpustné ve vodě.

Rozpustnost určité látky je často velmi závislá na teplotě rozpouštědla. U většiny tuhých látek se rozpustnost v daném rozpouštědle zvyšuje se vzrůstající teplotou rozpouštědla a naopak u malého množství látek, např.  $Ca(OH)_2$  rozpustnost se vzrůstající teplotou rozpouštědla klesá. Existují i látky (např.  $NaCl$ ) jejichž rozpustnost je prakticky nezávislá na teplotě rozpouštědla.

Různé rozpustnosti látek lze využít pro jejich izolaci ze směsi tzv. *frakční krystalizací*. Z křivek rozpustnosti  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (kamenec draselno-hlinitý) a  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (modrá skalice) na obr 3-2 je patrné, že z roztoku 20,0 g  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  a 20,0 g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ve 120 cm<sup>3</sup> vody ohřáté na teplotu 40 °C (to odpovídá 16,7 g obou látek ve 100 g vody - bod 1) se po ochlazení na teplotu 28 °C (bod 1') začne vylučovat  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  a po ochlazení na teplotu 0 °C (bod 1'') se vyloučí (16,7 - 5,6).120/100 = 13,3 g dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého.  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  se z roztoku vylučovat nebude.



Obr 3-2 Teplotní závislost rozpustnosti  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  a  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  ve vodě

Zahustíme-li uvedený roztok na objem 80 cm<sup>3</sup> (předpokládáme, že množství vody v tomto roztoku je 80 g), což odpovídá 25,0 g KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O a 25,0 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O ve 100 g vody (bod 2) a budeme-li tento zahuštěný roztok ochlazovat, začne se vylučovat KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O při teplotě 38 °C (bod 2') a při 0 °C (bod 2'') se z roztoku vyloučí  $(25 - 5,6) \cdot 80 / 100 = 15,5$  g KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. 4,5 g této soli zůstane rozpuštěno v roztoku. CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O se nebude z roztoku vylučovat buď vůbec, nebo jen v minimální míře, protože v 80 g H<sub>2</sub>O se při teplotě 0 °C rozpustí 19,4 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

Zahuštěním filtrátu po KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O na objem 40 cm<sup>3</sup> (to odpovídá roztoku 50,0 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O ve 100 g vody - bod 3) a jeho ochlazením na teplotu 20 °C (bod 3'') se z roztoku vyloučí  $(50 - 36,6) \cdot 40 / 100 = 5,4$  g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, který je v roztoku obsažen se nebude z roztoku vylučovat, protože při 20 °C se ve 40 g vody rozpustí 4,6 g KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O.

## Úkoly

1. Připravte směs tří látek o rozdílné rozpustnosti.
2. Proveďte jejich rozdělení.
3. Stanovte výtěžky jednotlivých separací a porovnejte je s teoretickými hodnotami
4. V literatuře vyhledejte pro teploty 0, 20, 60 a 100 °C rozpustnosti (g látky/100g H<sub>2</sub>O) všech tří látek.

## Pracovní postup

- Navážky přibližně 20,0 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O a 20,0 g KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O rozpustíme ve 120 cm<sup>3</sup> vody ohřáté na teplotu 60 - 70 °C ve 400 cm<sup>3</sup> kádince. Do vzniklého roztoku nasypane ještě 5,0 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a vzniklou směs promícháme.
- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který je ve vodě nerozpustný, odfiltrujeme za horka na Büchnerově nálevce. Po odpojení odsávací baňky od centrálního zdroje vakua (vývěvy) nalijeme **čirý** filtrát do čisté kádinky o obsahu 250 cm<sup>3</sup>. Teprve pak promýváme Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na filtru destilovanou vodou tak dlouho, dokud není filtrát prostý aniontů SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (provedeme zkoušku na sírany - k několika kapkám filtrátu přidáme ve zkumavce několik kapek 5% roztoku BaCl<sub>2</sub> a pozorujeme, zdali nevzniká sraženina BaSO<sub>4</sub>). Promytý a dokonale odsátý Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> převrstvíme na filtru při odpojené vývěvě 10 cm<sup>3</sup> ethylalkoholu, alkohol pak odsajeme a preparát vysušíme v sušárně při teplotě 100 °C.
- Do filtrátu po Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který obsahuje KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O a CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O vhodíme varný kamínek a zahříváním zahustíme roztok na objem asi 80 cm<sup>3</sup> (objem odhadneme pomocí měřítka na kádince). Ve studené vodě a pak v ledové lázni ochladíme filtrát na teplotu 2 - 3 °C a při této teplotě směs v kádince mícháme 3 - 5 minut tyčinkou. Vyloučené krystaly KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O odfiltrujeme na fritě a pomocí vhodného nástroje (tyčinky s ploškou, zátky) vymačkáme z krystalů při nepřerušeném odsávání veškerý matečný louh. Odpojíme odsávací baňku od vývěvy a filtrát, který vedle menšího množství KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O obsahuje CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, nalijeme do čisté kádinky o objemu 150 cm<sup>3</sup>. Krystaly KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O převrstvíme na fritě při odpojené vývěvě minimálním množstvím ledové (0 - 2 °C) vody tak, aby všechny krystaly byly pod vodou. Směs na fritě promícháme tyčinkou a vzniklý roztok po připojení na centrální zdroj vakua na odsávací baňku odsajeme. Tímto způsobem odstraníme z krystalů KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O zbytky matečného louhu. Promývání provádíme rychle minimálním množstvím vody. Za nepřerušeného odsávání vymačkáme z krystalů KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O pomocí tyčinky zbytky roztoku. Odpojíme vývěvu, krystaly na fritě promícháme s 20 cm<sup>3</sup> ethanolu a ethanol pak odsajeme. KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O sušíme na filtračním papíře při laboratorní teplotě, protože při vyšší teplotě by docházelo k částečné ztrátě hydrátové vody.
- Do filtrátu po KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O vhodíme varný kamínek a roztok dále zahustíme na objem asi 40 cm<sup>3</sup>. Zahuštěný roztok ochladíme za současného intenzivního míchání na teplotu 20 °C a vyloučený CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O odfiltrujeme na fritě. Filtrát nalijeme do odpadní láhve a pak teprve promyjeme krystaly CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O na fritě ethanolem (**CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O nepromývejte vodou**). Po dokonalém odsátí vysušíme CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O rovněž při laboratorní teplotě rozložené ve slabé vrstvě na filtračním papíru.

## Vyhodnocení

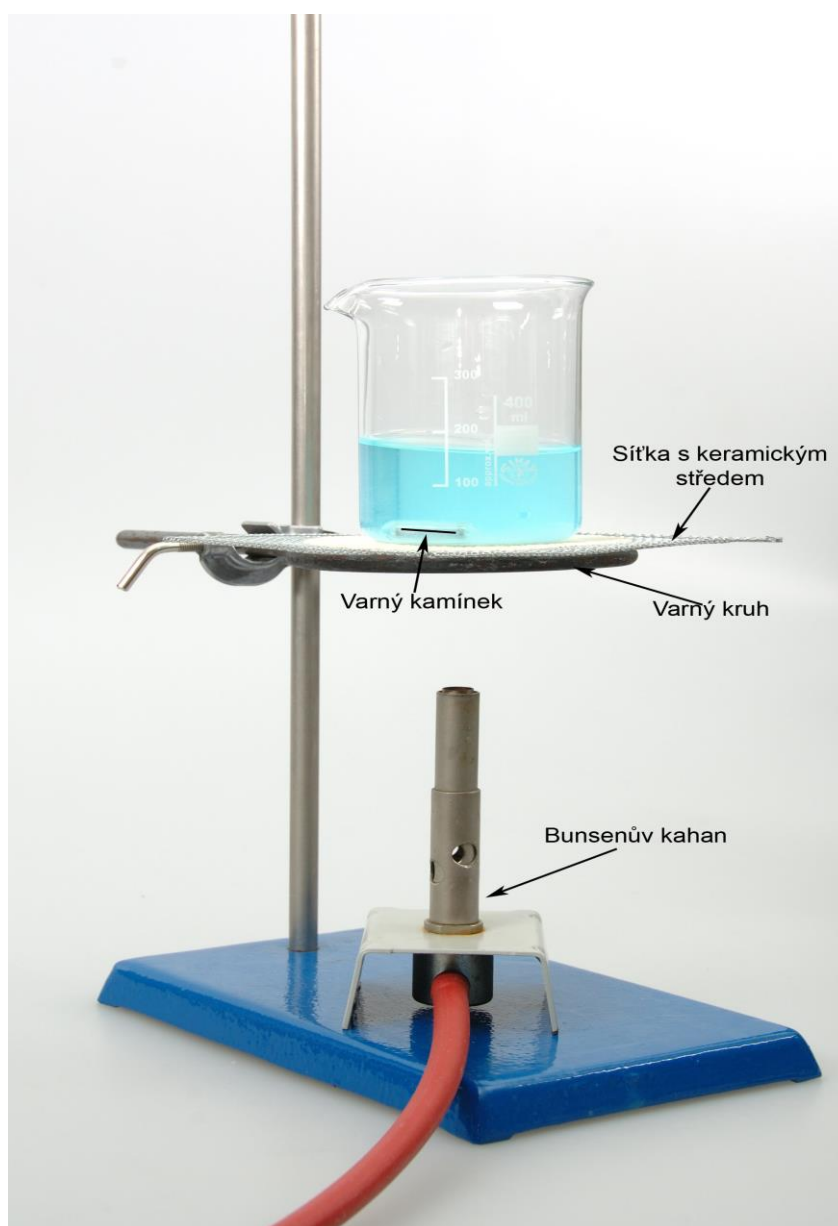
Všechny tři izolované sloučeniny po vysušení zvážíme na předvážkách a výtěžky uvedeme v protokolu do tabulky:

Navážka [g]			Hmotnost izolovaných sloučenin					
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O		CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
			[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
		Max. teoretické množství						
		Skutečný výtěžek						

Poznámka:

% max. teoretického množství = max. teoretické množství/navážka

% skutečného výtěžku = výtěžek/ max. teoretické množství



**Aparatura pro zahřívání vodných roztoků**

Obr 3-3 Dělení směsi

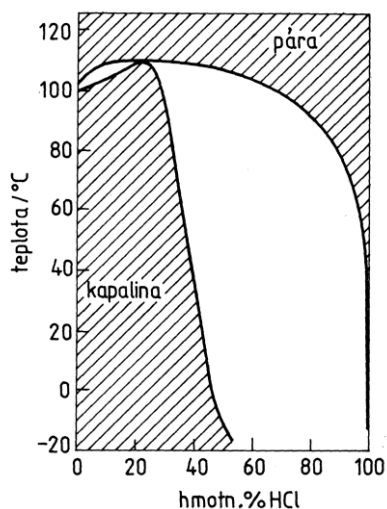
### ÚLOHA 3 URČENÍ SLOŽENÍ AZEOTROPICKÉ SMĚSI CHLOROVODÍK - VODA

#### Úvod

Chlorovodík s vodou tvoří, podobně jako jiné halogenovodíky nebo  $\text{HNO}_3$ , tzv. *azeotropickou směs* s maximální teplotou varu. Za normálního tlaku 101,325 kPa tato směs obsahuje 20,222 hm.% HCl a vře při konstantní teplotě 108,58 °C.

Při destilaci kyseliny chlorovodíkové (tzn. roztoku HCl ve vodě), jejíž koncentrace je nižší než koncentrace azeotropické směsi, dochází v důsledku oddestilování zředěné kyseliny chlorovodíkové k postupnému zvyšování koncentrace HCl v destilovaném roztoku a od okamžiku, kdy koncentrace HCl v destilované kapalině dosáhne hodnoty rovné koncentraci HCl v azeotropické směsi, probíhá další destilace při konstantní teplotě a složení kapalné i plynné fáze zůstává nadále shodné a beze změny.

K obdobné situaci dochází i při destilaci kyseliny chlorovodíkové, v níž je koncentrace HCl vyšší než v azeotropické směsi. V takovém případě ovšem nejprve oddestilovává převážně HCl a jeho koncentrace v destilovaném roztoku se postupně snižuje, dokud nedosáhne koncentrace HCl v azeotropu. Názornou představu o rovnováze mezi kapalinou a párou v dvousložkové soustavě HCl –  $\text{H}_2\text{O}$  poskytuje její izobarický fázový diagram na obr. 3-4.



Obr. 3-4 Izobarický fázový diagram azeotropické směsi HCl –  $\text{H}_2\text{O}$  s maximem teploty varu

Teplota varu i složení azeotropických směsí ovšem značně závisí na tlaku. Např. uvedená směs při tlaku 33,3 kPa vře při 81,21 °C a rovnovážná koncentrace HCl je zvýšena na 21,88 hm. %.

V této úloze si ověříme, zda destilace zředěné kyseliny chlorovodíkové za atmosférického tlaku probíhá v souladu s izobarickým fázovým diagramem soustavy HCl –  $\text{H}_2\text{O}$  a pokusíme se určit složení azeotropické směsi. Proto budeme při destilaci postupně jímát frakce o objemu 30 cm<sup>3</sup> a stanovíme v nich, stejně jako v destilačním zbytku, obsah HCl. Koncentrace HCl by měla s postupující destilací vzrůstat a měla by se asymptoticky blížit koncentraci HCl v azeotropu.

#### Úkoly: 3.A

1. Vypočítejte molární i procentuální koncentraci zředěné HCl, připravené k destilaci.
2. Destilujte zředěnou kyselinu chlorovodíkovou, postupně jímejte jednotlivé frakce a zapisujte příslušné teploty par. Na izobarickém fázovém diagramu si ověřte, zda průběh destilace odpovídá očekávání.

#### 3.B

3. V určených frakcích stanovte obsah kyseliny chlorovodíkové alkalimetrickou titrací.
4. Výsledky graficky vyhodnoťte a určete složení azeotropické směsi HCl –  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 3.C

5. Připravte standardní roztok kyseliny šťavelové a z navážky vypočítejte jeho přesnou molární koncentraci.
6. Stanovte faktor odměrného roztoku NaOH.



### 3.A Destilace kyseliny chlorovodíkové

#### Pracovní postup

- Sestavíme zábrusovou destilační aparaturu pro destilaci za normálního tlaku (obr 3-5).
- Do destilační baňky nalijeme pomocí nálevky 110 cm<sup>3</sup> koncentrované 35% kyseliny chlorovodíkové a 170 cm<sup>3</sup> vody a přidáme varný kamínek. Ředění provádíme v digestoři, objemy odměřujeme válcem.
- Pustíme vodu do chladiče a destilační baňku začneme zahřívat kahanem přes síťku s keramickou vrstvou.
- Prvních 10 cm<sup>3</sup> destilátu zachytíme do odměrného válce a vylijeme do výlevky.
- Další frakce o objemu 30 cm<sup>3</sup> budeme postupně jímat do **suchých** zábrusových zkumavek, na nichž je objem 30 cm<sup>3</sup> vyznačen. Získáme tak destiláty č. 1 - 7. Ze zbylé kyseliny v destilační baňce odebereme po vychladnutí rovněž vzorek pro stanovení její koncentrace.
- Před výměnou předlohy si vždy poznamenejte teplotu par odcházejících do chladiče.

### 3.B Stanovení koncentrace HCl alkalimetrickou titrací

#### Pracovní postup

- 20 cm<sup>3</sup> destilátu napipetujeme do 100 cm<sup>3</sup> odměrné baňky vypláchnuté destilovanou vodou (do pipety destilát nasáváme pomocí balonku nebo injekční stříkačky). Po doplnění baňky destilovanou vodou po značku baňku uzatkneme a roztok v baňce důkladně promícháme.
- Z takto připraveného roztoku HCl napipetujeme do tří titračních baněk (vypláchnutých destilovanou vodou) po 10 cm<sup>3</sup>, přidáme cca 3 kapky roztoku fenolftaleinu a titrujeme 0,5 molárním roztokem NaOH. Pod titrační baňku položíme bílou podložku, aby změna zbarvení titrovaného roztoku byla dobře patrná.
- V ekvivalentním bodě zbarví jediná kapka hydroxidu roztok v baňce růžově až červeně.
- Uvedeným způsobem stanovíme koncentraci HCl v destilátech 1, 3, 5, 7 a po vychladnutí i v nepředestilovaném zbytku kyseliny.
- V protokolu uveďte výsledky stanovení koncentrace HCl v jednotlivých frakcích formou tabulky, která bude obsahovat pro jednotlivé frakce, včetně destilačního zbytku, tyto údaje: jednotlivé spotřeby odměrného roztoku NaOH, průměrnou spotřebu NaOH, vypočítanou molární koncentraci HCl a teplotu odcházejících par pro jednotlivé frakce.
- Sestrojte graf **nakreslený na milimetrovém papíře**, ve kterém vynesete na osu  $x$  pořadové číslo frakce a na osu  $y$  zjištěnou molární koncentraci HCl v jednotlivých frakcích. V grafu vyznačte přímkami rovnoběžnými s osou  $x$  koncentraci HCl ve zbytku po destilaci a tabelovanou hodnotu koncentrace HCl v azeotropické směsi (6,13 mol dm<sup>-3</sup>).

**Doporučené měřítko pro graf:** koncentrace 1 mol dm<sup>-3</sup> = 25 mm, 1 frakce = 25 mm.

**Poznámka:** Při pečlivé práci se spotřeba 0,5 molárního roztoku NaOH na jednotlivé titrace téhož roztoku neliší více než o  $\pm 0,1$  cm<sup>3</sup>. Pokud by se spotřeby hydroxidu na titrace určitého destilátu nebo zbytku po destilaci lišily více, proveďte další titraci téhož vzorku a pro výpočet průměrné spotřeby  $s_{stř}$  použijte tři nejméně rozdílných spotřeb.

### 3.C Stanovení faktoru 0,5 molárního roztoku NaOH

#### Úvod

**Faktor roztoku** je bezrozměrné číslo blízké 1, které udává, kolika cm<sup>3</sup> roztoku o přesné koncentraci odpovídá 1 cm<sup>3</sup> roztoku o přibližné koncentraci. Vynásobíme-li tedy faktorem objem roztoku o přibližné koncentraci, vypočítáme tomuto množství odpovídající objem roztoku o přesné koncentraci. Lze to chápat i tak, že součin faktoru a přibližné koncentrace je roven přesné koncentraci odměrného roztoku. Stanovení faktoru roztoku NaOH se provádí rovněž alkalimetrickou titrací, kdy se odměrným roztokem NaOH o přibližné stanovené koncentraci titruje vhodně zvolená kyselina o přesně známé koncentraci.

Na tuto kyselinu jsou proto kladeny zvláštní požadavky – musí to být přesně definovaná látka, čistoty nejméně p.a., musí se dobře navažovat a její roztoky musí být stálé. Látky těchto vlastností a definované pro toto

použití se obecně nazývají **volumentrickými standardy**. Pro stanovení faktoru odměrných roztoků hydroxidů se jako standard obvykle využívá krystalický dihydrát kyseliny šťavelové.

Zpřesnění koncentrace odměrného roztoku pomocí jeho faktoru se používá tehdy, není-li z praktických důvodů možné tento roztok připravit pouhým navážením titračního činidla a rozpuštěním ve vodě. Příkladem může být roztok NaOH o koncentraci např.  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . NaOH není zpravidla běžně k dispozici v dostatečně čistém stavu, poněvadž při skladování a navažování v důsledku své hygroskopičnosti vlhne. Kromě toho, absorbuje ze vzduchu  $\text{CO}_2$ , a je proto znečištěn uhličitánem. Pro alkalimetrické titrace proto připravujeme roztok hydroxidu sodného jen o přibližné koncentraci a jeho přesnou koncentraci vyjadřujeme pomocí tzv. faktoru. **Faktor** roztoku je bezrozměrné číslo, které udává, kolikrát je skutečná koncentrace daného roztoku vyšší či nižší než koncentrace deklarovaná (přibližná).

Je-li např. na etiketě označující  $0,5 \text{ M}$  odměrný roztok NaOH uvedena hodnota  $f_{\text{NaOH}} = 1,1234$ , je skutečná koncentrace tohoto roztoku  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1,1234 = 0,5617 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## Pracovní postup

### a) Příprava cca 0,25 molárního roztoku kyseliny šťavelové:

- Na analytických vahách zvážíme lodičku a na ni pak navážíme 3,1 až 3,2 g  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m_{\text{exp}}$ ).
- Do hrdla  $100 \text{ cm}^3$  odměrné baňky vsuneme nálevku s dlouhou stopkou tak, aby konec stopky byl pod kruhovou značkou, která udává objem  $100 \text{ cm}^3$ . Dihydrát kyseliny šťavelové navážený na lodičce kvantitativně spláchneme vodou ze stříčky do odměrné baňky. Zbytky kyseliny, které ulpí na nálevce, spláchneme rovněž do baňky.
- Po rozpuštění kyseliny doplníme baňku vodou po značku tak, aby se spodní okraj menisku dotýkal kruhové značky.

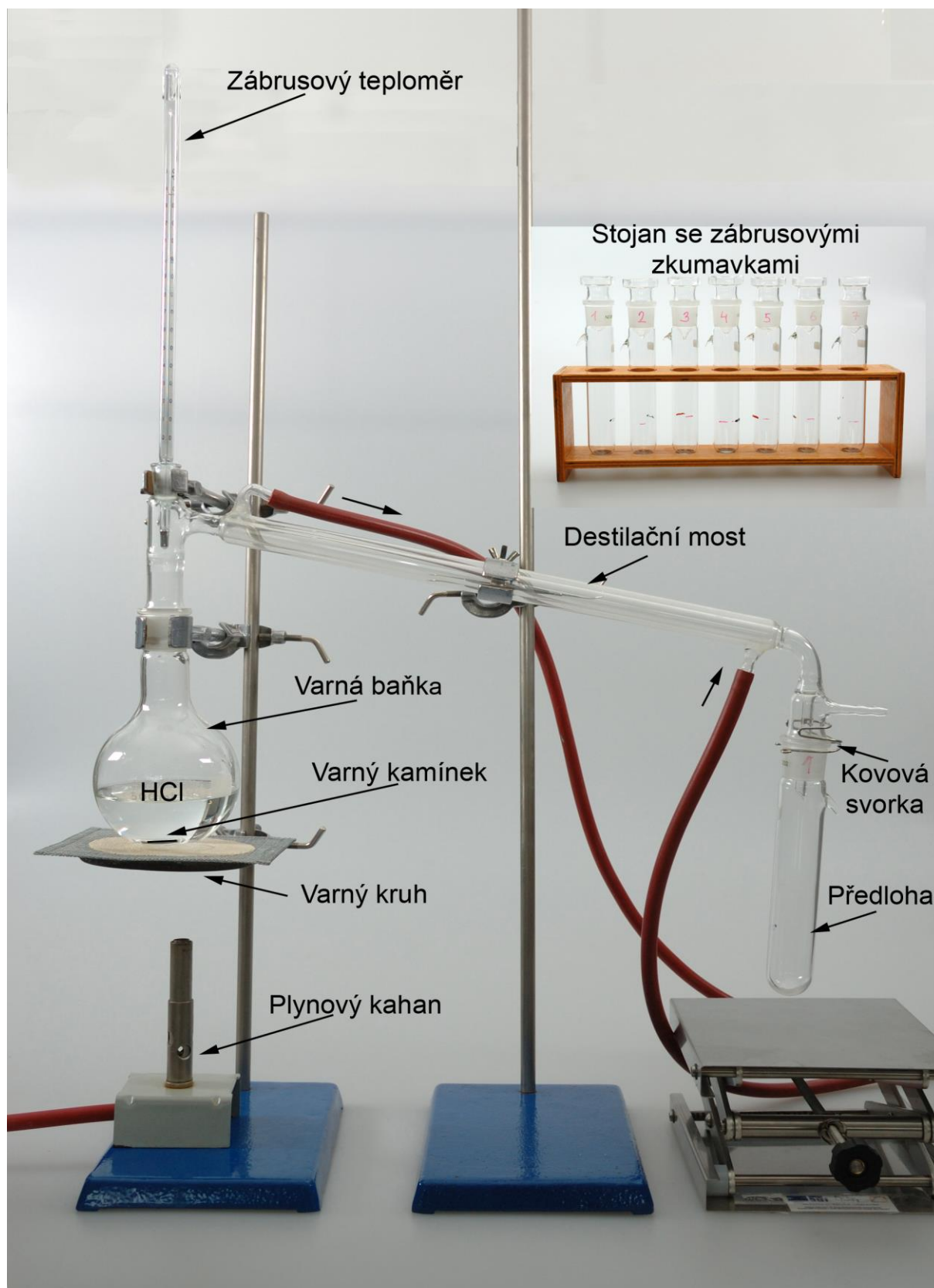
### b) Faktorizace 0,5 molárního roztoku NaOH:

- Byretu naplníme roztokem NaOH, jehož faktor stanovujeme, vyčkáme, až se hladina roztoku ustálí a odečteme s přesností na  $0,05 \text{ cm}^3$  polohu menisku kapaliny.
- Do titrační baňky napipetujeme  $20,0 \text{ cm}^3$  námi připraveného standardního roztoku  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (pipetu tímto roztokem nejprve propláchneme), přidáme 3 kapky roztoku fenolftaleinu a titrujeme hydroxidem z byrety za stálého promíchávání roztoku v baňce do růžovo-červeného zbarvení.
- Titraci provedeme celkem 3x (spotřeby  $s_1$ ,  $s_2$  a  $s_3$ ), pro výpočet faktoru použijeme průměrnou hodnotu spotřeby hydroxidu z těchto tří titrací  $s_{\text{stř}}$ .

## Vyhodnocení

- Napište rovnici neutralizace kyseliny šťavelové hydroxidem sodným.
- S využitím znalosti navážky  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  určete přesnou koncentraci cca 0,25 molárního roztoku kyseliny šťavelové.
- Na základě stechiometrie neutralizační reakce mezi kyselinou šťavelovou a hydroxidem sodným určete faktor 0,5 molárního roztoku NaOH
- Spotřeby odměrného roztoku NaOH a vypočtenou molární koncentraci kyseliny šťavelové i  $f_{\text{NaOH}}$  uveďte v protokolu do tabulky:

Navážka $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [g]	Přesná koncentrace $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]	$s_1$ [ $\text{cm}^3$ ]	$s_2$ [ $\text{cm}^3$ ]	$s_3$ [ $\text{cm}^3$ ]	$s_{\text{stř}}$ [ $\text{cm}^3$ ]	Faktor $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH



## Destilace azeotropní směsi HCl+H<sub>2</sub>O

Obr 3-5 Aparatura pro destilaci za atmosférického tlaku

## ÚLOHA 4 EXTRAKCE ROSTLINNÝCH BARVIV V SOXHLETOVĚ PŘÍSTROJI A JEJICH CHROMATOGRRAFIE NA TENKÉ VRSTVĚ

### Úvod

Bobkovišně jsou stálezelené keře, vysazované v parcích a zahradách. Dosahují výšky asi 2 m, jsou nepravidelně řídce polokulovité. Nejvýraznějším znakem jsou velmi hezké kožovité elipsovité listy, které zůstávají na keři celoročně. Délka listů se liší podle odrůd, v průměru dosahuje 10-15 cm, okraje listů jsou celistvé. Květy jsou bílé, sestavené v štíhlých hustých hroznech a objevují se v průběhu května až v červnu. Plody jsou drobné černé peckovičky. Rostlina je po požití jedovatá.

Listy bobkovišně lékařské obsahují červená barviva (karoteny), žlutá barviva (xantofyly), která díky zeleným barvivům (chlorofylům) nejsou vidět. Extrakt čerstvých listů bobkovišně lékařské (*Prunus laurocerasus*) acetonem v Soxhletově extraktoru lze získat jejich acetonový extrakt. Pomocí tenkovrstvé chromatografie na Silufolu lze v extraktu prokázat sedm až osm různých barviv lišících se barvou i hodnotou retenčního faktoru.



Obr 3-6 Ukázka listů bobkovišně lékařské

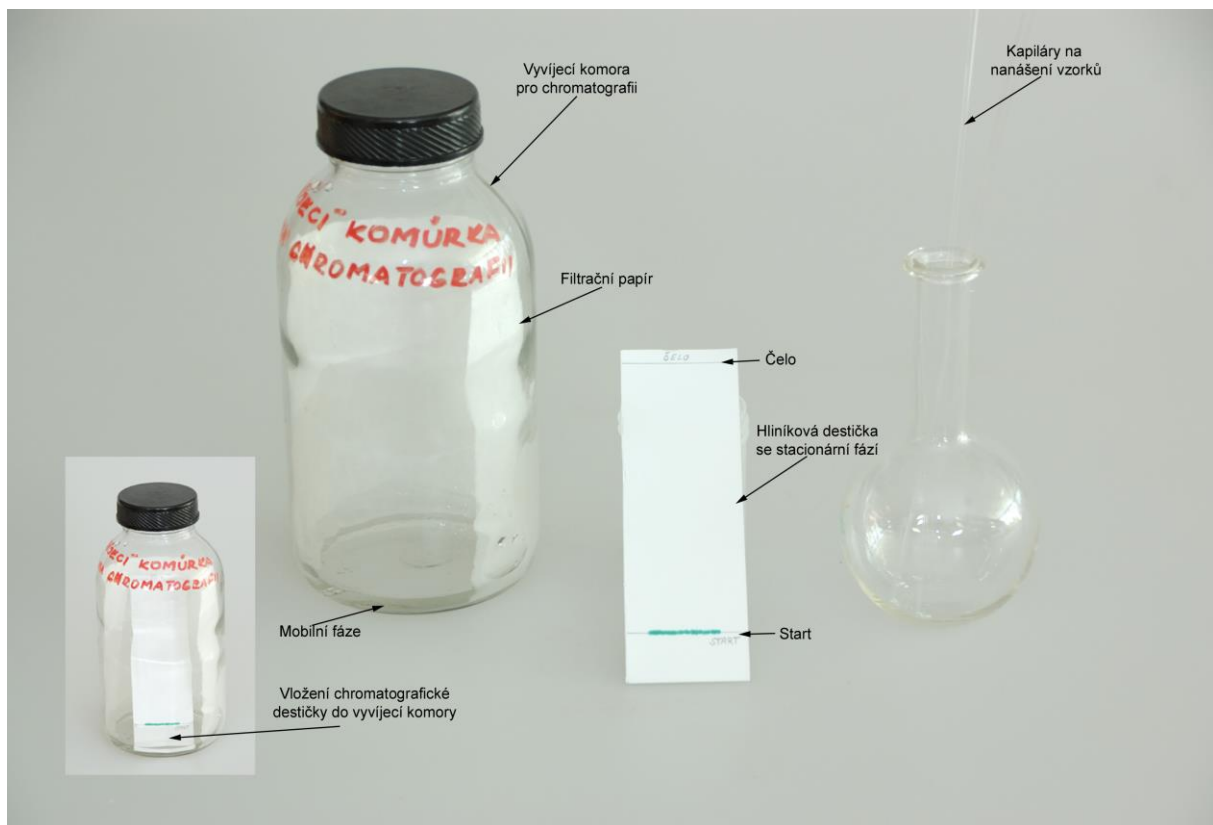
### Úkoly

1. Pomocí Soxhletova přístroje proveďte extrakci rostlinných barviv z listů bobkovišně lékařské.
2. S využitím tenkovrstvé chromatografie určete počet barviv v extraktu.

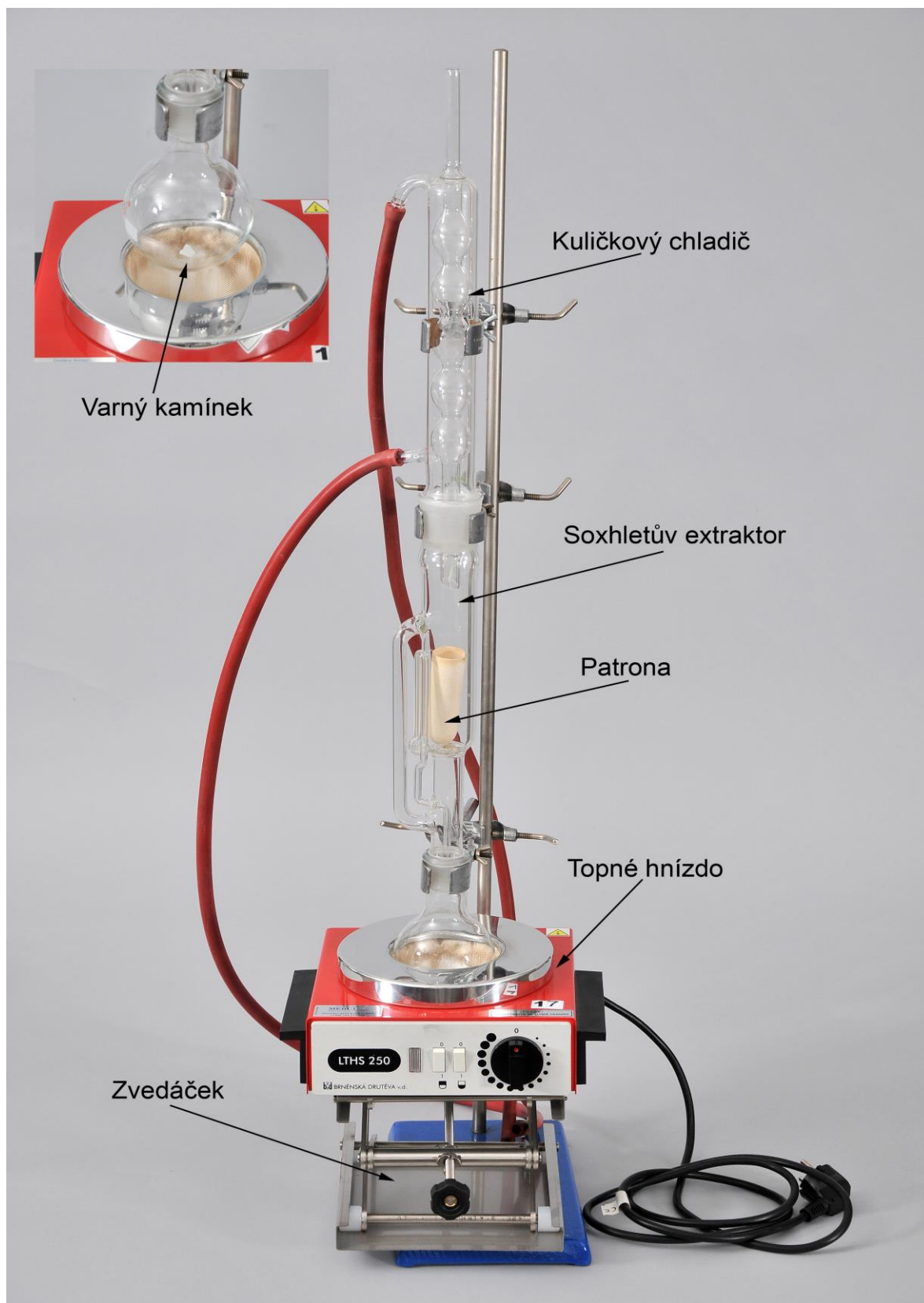
### Pracovní postup

- Sestavíme aparaturu podle obrázku 3-8.
- V mixéru rozmělníme asi 10 g čerstvého zeleného rostlinného materiálu, přidáme 1 g práškovitého uhličitanu vápenatého, směs promícháme ve třecí misce a napěchujeme do papírové extrakční patrony, kterou umístíme do nástavce Soxhletova extraktoru.
- Do baňky extraktoru o objemu 250 cm<sup>3</sup> nalijeme 150 cm<sup>3</sup> acetonu, přidáme 2 varné kamínky a baňku zahříváme topným hnízdem. Listky bobkovišně budeme extrahovat po dobu asi 2 hodin.
- Acetonový extrakt ochladíme na laboratorní teplotu a pečlivě vysušíme protřepáváním s bezvodým síranem sodným, kterého přidáme cca 3 velké lžice. Počkáme, až se roztok vyčeří, sušidlo odfiltrujeme a filtrát zahustíme na rotační vakuové odparce na poloviční objem.
- Papírovou patronu i s obsahem necháme vysušit v digestoři na Petriho misce, poté zbytky listů vysypeme do chemického odpadu. Patrony nepromýváme vodou! Chladič a Soxhletův přístroj propláchneme acetonem a necháme volně vyschnout.
- Pro tenkovrstvou chromatografii si připravíme vyvíjecí nádobu, nalijeme do ní vyvíjecí roztok (směs petrolether – isopropylalkohol – voda v poměru 100 : 10 : 0,25) tak, aby celá plocha dna byla pokryta 5 mm vrstvou roztoku, vyložíme filtračním papírem a nádobku uzavřeme (obr 3-7).
- Připravíme si destičku silufolu o rozměrech asi 5 x 10 - 15 cm a na ní obyčejnou tužkou slabě vyznačíme start a čelo mobilní fáze ve vzdálenosti 1 cm od spodního, resp. horního, okraje destičky. Po umístění silufolové destičky do mobilní fáze musí být místo startu výš než je hladina mobilní fáze.

- Extrakt nanese tenkou kapilárou na silufolovou destičku tak, že vytvoříme na startu takřka souvislou vodorovnou čáru v délce asi 3 cm. Nanesení vzorku na start ještě 3x zopakujeme.
- Silufolovou destičku vložíme do vyvíjecí nádoby a nádobu opět uzavřeme.
- Vyvíjecí roztok bude vzlihat po destičce směrem vzhůru. Vyvíjení ukončíme v okamžiku, kdy mobilní fáze dosáhne vyznačeného čela.
- Chromatogram vyjmeme z nádoby a ihned po jeho vyjmutí tužkou vyznačíme polohu jednotlivých skvrn a zapíšeme si jejich zbarvení, poněvadž časem se jejich zbarvení může změnit v důsledku oxidace barviv. Při dobrém rozdělení je na chromatogramu patrných minimálně sedm barevných skvrn.
- Chromatogram nalepte do laboratorního deníku.



Obr 3-7 Pomůcky pro tenkovrstvou chromatografii zelených barviv



## Soxhletův extraktor

Obr 3-8 Aparatura pro extrakci zelených barviv

## ÚLOHA 5 DESTILACE SMĚSI ACETON + TOLUEN NA JEDNODUCHÉ DESTILAČNÍ APARATUŘE

### Úvod

V této úloze si ověříme, jaká je možnost oddělování čistých složek binární směsi aceton-toluen pomocí destilace na jednoduché destilační aparatuře. Roztok acetonu v toluenu budeme pomalu destilovat z olejové lázně a vždy po oddestilování 4 cm<sup>3</sup> odebereme frakci o objemu 0,3 cm<sup>3</sup> (celkem 10 frakcí). Při odebrání každé frakce si zaznamenáme odpovídající teplotu varu. Tak malý objem frakce zajišťuje, že v průběhu jejího jímání se složení destilátu změní jen v nepatrné míře. Složení jednotlivých frakcí určíme refraktometricky jako koncentraci acetonu v % obj. s využitím kalibračního grafu, který sestojíme z hodnot indexů lomu pro 6 směsí aceton – toluen o známém složení. Ze změřených teplot varu jednotlivých frakcí sestojíme závislost teploty par odcházejících do chladiče na celkovém objemu oddestilované kapaliny, tedy tzv. *destilační křivku*.

Destilační křivka spolu se znalostí složení jednotlivých frakcí a složení výchozí směsi před započítím destilace nám umožní lépe pochopit průběh destilace na jednoduché aparatuře a vyvodit správný závěr o možnostech separace složek směsi, u nichž rozdíl teplot varu není dostatečně velký.

### Úkoly

#### 5.A

1. Sestavte kalibrační graf pro refraktometrické stanovení obsahu acetonu ve směsi aceton – toluen.

#### 5.B

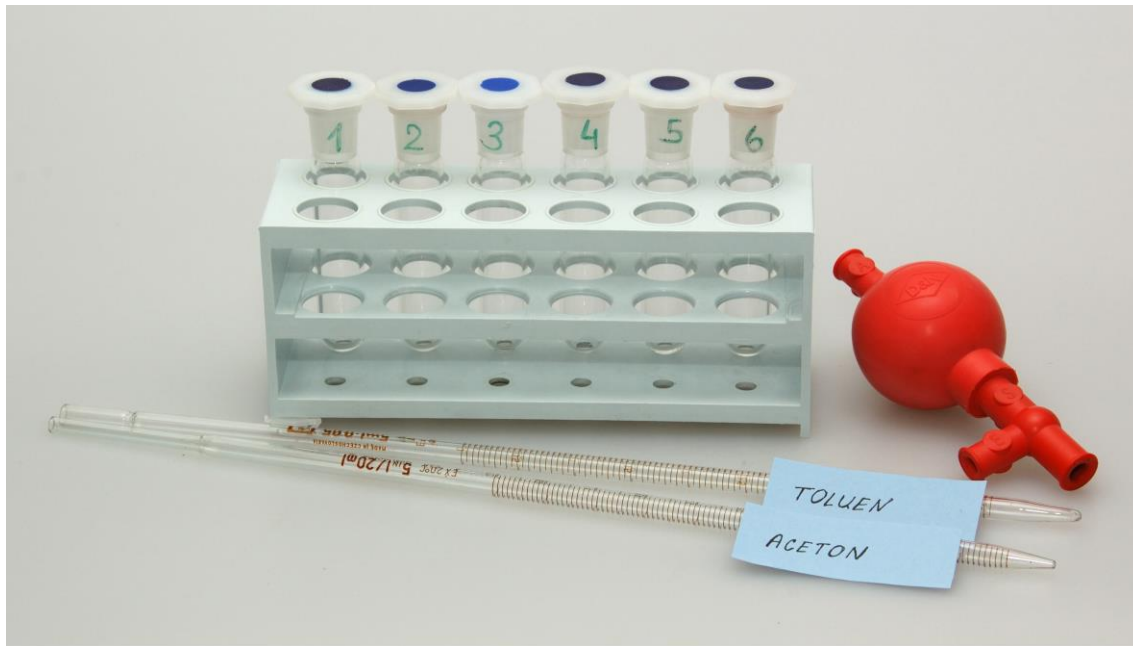
2. Na jednoduché destilační aparatuře destilujte směs aceton-toluen a postupně jímejte jednotlivé frakce.
3. Refraktometricky stanovte složení jednotlivých frakcí.
4. Nakreslete destilační křivku pro binární soustavu aceton-toluen a na základě jejího průběhu a s přihlédnutím ke znalosti složení jednotlivých frakcí destilátu, zhodnoťte účinnost dělení obou složek.
5. Pokuste se sestavit izobarický fázový diagram směsi aceton-toluen.

### 5.A Sestavení kalibračního grafu pro refraktometrické stanovení složení směsi aceton- toluen

#### Pracovní postup

- Do šesti **suchých** a očíslovaných zkumavek namícháme roztoky acetonu a toluenu o koncentraci 0, 20, 40, 60, 80 a 100 obj. % acetonu, každý o objemu 5 cm<sup>3</sup>. Aceton i toluen odměřujeme pomocí dělených pipet opatřených nasávacím balonkem. Zkumavky **rychle** uzavřeme zátkami (aceton je velmi těkavý) a převrácením uzátkovaných zkumavek roztoky **promícháme**.
- Index lomu kapalin ( $n_D^{20}$ ) změříme pomocí Abbeho refraktometru a výsledky zapišeme do následující tabulky. Po nanesení roztoku mezi hranoly refraktometru je třeba tyto hranoly okamžitě přitisknout k sobě, zajistit je a rychle odečíst index lomu. Při pomalém postupu se část těkavějšího acetonu z roztoku odpaří a zbývající roztok potom obsahuje relativně více toluenu, což zkreslí refraktometrické stanovení koncentrace.

Roztok č.	Toluen [cm <sup>3</sup> ]	Aceton [cm <sup>3</sup> ]	c <sub>aceton</sub> [obj. %]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
1	5,0	0,0		
2	4,0	1,0		
3	3,0	2,0		
4	2,0	3,0		
5	1,0	4,0		
6	0,0	5,0		



### Destilace směsi acetonu a toluenu vzorky pro kalibrační křivku

Obr 3-9 Pomůcky pro určení indexu lomu vzorků

#### 5.B Destilace směsi aceton - toluen na jednoduché destilační aparatuře

- Sestavíme destilační aparaturu podle obrázku 3-10 a jako předlohu použijeme dělenou zkumavku a malé suché zábrusové zkumavky.
- Do suché zaoblené baňky o objemu 100 cm<sup>3</sup> se zábrusem NZ 14/19 vložíme teflonové míchadlo a nalijeme směs 25 cm<sup>3</sup> acetonu + 35 cm<sup>3</sup> toluenu. Baňku připojíme k destilačnímu mostu, vložíme zábrusový teploměr do destilačního nástavce a do chladiče pustíme vodu. Destilační baňku ponoříme do olejové lázně.
- Lázeň zahříváme elektromagnetickou míchačkou a její teplotu regulujeme termočlávkovým teplotním čidlem, ponořeným do lázně a propojeným k míchačce. Teplotní čidlo nastavíme nejprve na 80 °C a po ustálení teploty lázně postupně teplotu zvyšujeme, přičemž zahřívání na elektromagnetické míchačce musí být zapnuto (červeně svítící kontrolka) a nastaveno na 200 °C.
- Po oddestilování 4 cm<sup>3</sup> kapaliny do dělené odpadní zkumavky jímáme do suché zábrusové zkumavky č. 1 deset kapek destilátu a současně měříme teplotu par odcházejících do chladiče. Zkumavku uzátkujeme a další 4 cm<sup>3</sup> destilátu jímáme opět do původní dělené zkumavky.
- Do suché zkumavky č. 2 jímáme deset kapek další frakce a obdobným způsobem pokračujeme dále. Teplotu lázně postupně zvyšujeme tak, aby byla o 40 - 50 °C vyšší než je teplota do chladiče odcházejících par, kterou odečítáme na teploměru destilační aparatury. Získáme tak 11 popřípadě 12 frakcí.
- Vypneme zdroj zahřívání a oddálíme olejovou lázeň od varné baňky. Necháme okapat olej.
- Změříme indexy lomu všech získaných frakcí a pomocí kalibračního grafu u nich zjistíme obsah acetonu (v obj. %).
- Po vychladnutí odpojíme baňku se zbytkem kapaliny od chladiče a kapalinu z baňky i jednotlivé frakce vylijeme do láhve označené "Zbytky aceton + toluen".

Frakce	V <sub>Destilátu</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Teplota par [°C]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Acetonu [obj. %]
1	4,3			
2	8,6			
.	.			
.	.			
12	51,6			

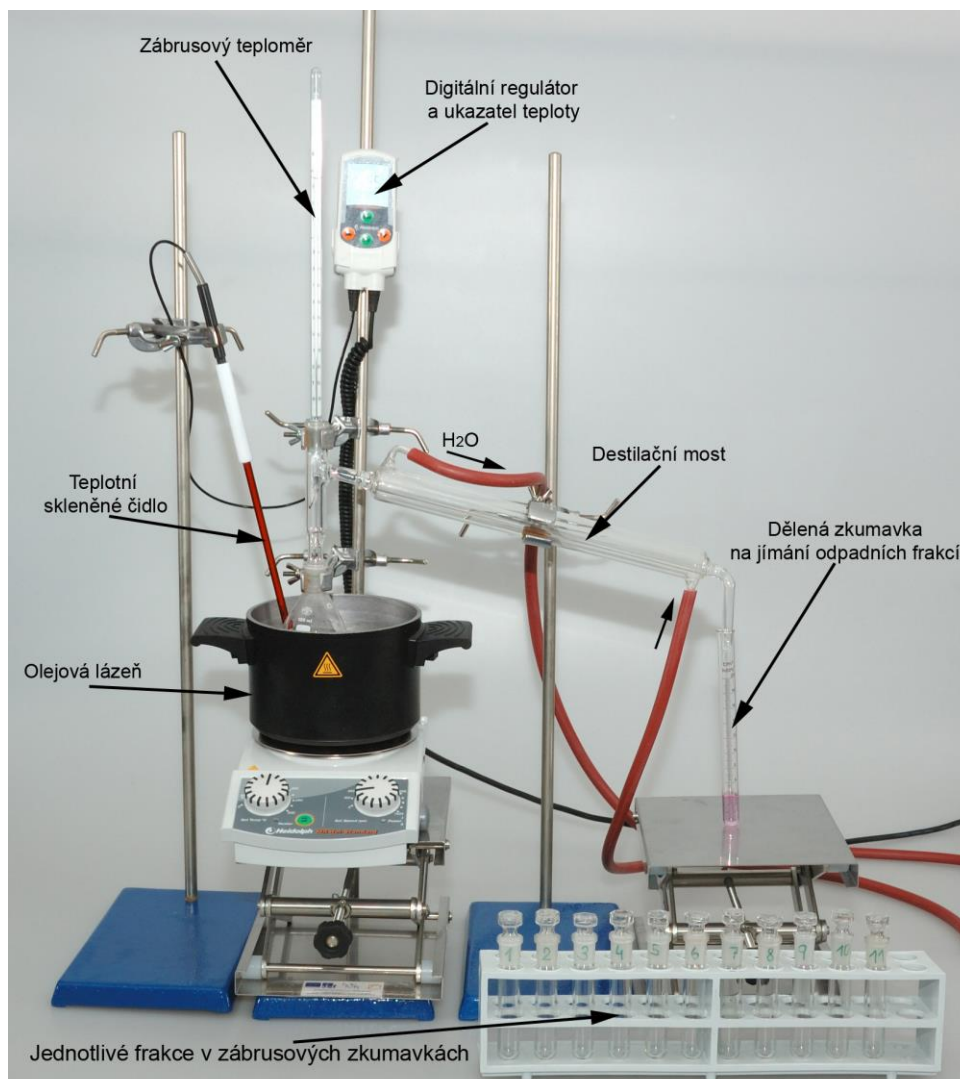
**Poznámka:** Protože objem 10 kapek destilátu je přibližně 0,3 cm<sup>3</sup>, celkový objem oddestilované kapaliny po 1.frakci činí 4 + 0,3 = 4,3 cm<sup>3</sup>, atd.



## Vyhodnocení

- **Graf 1:** Ke konstrukci *kalibračního grafu* pro refraktometrická stanovení acetonu použijte milimetrový papír nebo použijte vhodného programu na PC. Výhodné je nakreslit graf na milimetrový papír přímo ve cvičení, protože případné chyby měření indexů lomu je možné opakovaným měřením hned opravit. Vzhledem k aditivě indexu lomu totiž musí být grafem přímka. Na osu x vyneste koncentrace acetonu ve směsi (10 % obj. = 20 mm) a na osu y vyneste odpovídající  $n_D^{20}$  ( $0,01 n_D^{20} = 10$  mm).
  - **Graf2: Destilační křivka** představuje závislost teploty par odcházejících do chladiče na celkovém oddestilovaném objemu kapaliny. Doporučené měřítko pro graf: osa x: objem destilátu,  $10 \text{ cm}^3 = 25$  mm, osa y: teplota par,  $10 \text{ }^\circ\text{C} = 20$  mm.
  - **Graf 3: Izobarický fázový diagram soustavy aceton + toluen** znázorňuje závislost teploty kapalně a plynně fáze směsi aceton + toluen na jejím složení. Graf se skládá z křivky "g" znázorňující složení plynné fáze a křivky "l" znázorňující složení kapalně fáze soustavy.
- Křivka "g": na osu x vyneste obj. % acetonu, na osu y vyneste naměřené hodnoty teploty par odcházející do chladiče. Křivku "l" sestrojte z hodnot závislosti teploty varu kapalně fáze na jejím složení, které jsou uvedeny v následující tabulce:

obj. % acetonu	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
t. varu, $^\circ\text{C}$	56,5	57,8	59,6	61,5	63,5	66,5	69,4	73,6	78,8	89,0	110,8



**Aparatura pro destilaci směsi acetonu a toluenu**

Obr 3-10 Destilační aparatura, zahřívání pomocí elektromagnetické míchačky a olejové lázně

## ÚLOHA 6 REKTIFIKACE SMĚSI ACETON + TOLUEN NA JANTZENOVĚ KOLONĚ

### Úvod

Ze složení jednotlivých frakcí získaných při destilaci na jednoduché destilační aparatuře (viz úloha 5) vyplývá, že tímto způsobem destilace není možné izolovat ze směsi aceton + toluen čisté složky, poněvadž jejich teploty varu se za normálního tlaku liší pouze o 54,3 °C. Podle literárních údajů však máme reálnou naději na úspěch pouze tehdy, je-li tento rozdíl alespoň 150 °C. Rozdělit uvedenou směs na dostatečně čisté složky by se proto mělo podařit destilací na koloně, tzv. rektifikací. Zda se to skutečně podaří, bude záviset na účinnosti kolony, na niž má vliv více faktorů. Účinnost, tedy dělicí schopnost kolony, významně závisí na její konstrukci, použité náplni kolony, délce kolony a na kvalitě její tepelné izolace. Značný vliv na účinnost kolony má také způsob práce na koloně, který je určen především tzv. *refluxním poměrem* a rychlostí destilace a nesmí docházet k zahlcování kolony.

Účinnost určité kolony lze v souhrnu posoudit podle počtu tzv. teoretických pater. *Teoretické patro* je myšlená část kolony, která způsobí obohacení kondenzátu nízkovroucí složkou na koncentraci odpovídající termodynamické rovnováze kapalné a plynné fáze. V prvním přiblížení to lze chápat tak, že jedno teoretické patro odpovídá jedné destilaci na jednoduché destilační aparatuře.

### Úkoly

1. Sestavte aparaturu pro rektifikaci a destilujte směs aceton-toluen.
2. Refraktometricky stanovte složení jednotlivých frakcí destilátu s využitím kalibračního grafu z úlohy č. 5.
3. Vypočtete počet teoretických pater kolony.
4. Nakreslete destilační křivku a v závěru porovnejte její průběh s průběhem destilační křivky v úloze č. 5.

### Stanovení počtu teoretických pater kolony

#### Pracovní postup

- Sestavíme aparaturu podle obrázku 3-11.
- Do trojhrdlé baňky odměříme odměrným válcem 10 cm<sup>3</sup> acetonu a 14 cm<sup>3</sup> toluenu, do roztoku vhodíme varný kamínek a baňku uchytneme do držáku. Na varnou baňku připojíme Jantzenovu kolonu, na kolonu připojíme hlavu kolony s teploměrem a kalibrovanou zkumavku pro jímání destilátu. Část hlavy kolony, kde je umístěn teploměr a trubici pro přívod par ke zpětnému chladiči, zaizolujeme izolační páskou.
- Do druhého hrdla baňky vsuneme zábrusový teploměr, který musí být ponořen do kapaliny, do třetího hrdla vložíme injekční stříkačku pro odběr vzorků. Do chladiče v hlavě kolony pustíme mírný proud vody.
- Varnou baňku ponoříme spolu s termočládkovým čidlem do olejové lázně, kterou umístíme na magnetickou míchačku, přičemž termočládkové čidlo ponoříme stejně hluboko jako dno baňky. Ventil v hlavě kolony uzavřeme tak, aby kondenzát nemohl stékat do jímací zkumavky, a olejovou lázeň vyhřejeme **postupně** až na teplotu 120 °C.
- Od okamžiku, kdy se v hlavě kolony začne kondenzát vracet do kolony, vyčkáme 5 minut, pak odečteme teplotu par v hlavě kolony a mírným pootevřením ventilu v hlavě kolony vpustíme do jímací zkumavky asi 0,5 cm<sup>3</sup> destilátu. Ventil opět uzavřeme, zkumavku s odebraným vzorkem uzátkujeme a na hlavu kolony připojíme další suchou zábrusovou zkumavku. Na teploměru v bočním hrdle baňky odečteme teplotu vroucí směsi v baňce. Pomocí pipetky a injekční stříkačky odebereme druhým bočním hrdlem varné baňky cca 0,5 cm<sup>3</sup> vroucí kapaliny, kterou uschováme v uzátkované zkumavce.
- Změříme index lomu odebraného destilátu i směsi z varné baňky a naměřené hodnoty uvedeme v protokolu do tabulky. Ze změřených indexů lomu (destilátu a kapaliny ve varné baňce) zjistíme pomocí kalibračního grafu složení obou kapalin vyjádřené koncentrací acetonu v obj. %.

Teplota [°C]		$n_D^{20}$		Složení destilátu		Složení kapaliny	
par	kapaliny	destilátu	kapaliny	$c_{\text{aceton}}$ [obj. %]	$x_{\text{aceton}}$	$c_{\text{aceton}}$ [obj. %]	$x_{\text{aceton}}$

## Vlastní destilace směsi aceton + toluen na rektifikační koloně

- Po provedeném odběru vzorků, spojeném s určením počtu teoretických pater kolony, kdy baňku se směsí jsme stále zahřívali v olejové lázni při uzavřeném ventilu na 120 °C, ventil v hlavě kolony mírně pootevříme a nastavíme **refluxní poměr** (tzn. poměr počtu kapek kondenzátu, který se vrátí zpět do kolony k počtu kapek kondenzátu, který vteče do jímací zkumavky) na hodnotu 4:1 až 5:1.
- Do jednotlivých suchých zkumavek budeme postupně jímat vždy po 1 cm<sup>3</sup> destilátu a současně budeme zaznamenávat teplotu par v hlavě kolony při odběru každého destilátu. Takto budeme postupovat tak dlouho, dokud teplota par v hlavě kolony nezačne klesat. Pokles teploty par znamená, že ze směsi již z převážné části vydestilovala složka s nižším bodem varu (aceton) a původně nastavená teplota olejové lázně je příliš nízká na to, aby přes kolonu prošly páry složky s vyšším bodem varu (toluen). Proto postupně zvýšíme teplotu lázně až na 180 - 190 °C a při nezměněném refluxním poměru budeme jímat další frakce (opět o objemu 1 cm<sup>3</sup>) a zaznamenávat odpovídající teplotu par.
- U všech odebraných frakcí změříme index lomu a pomocí kalibračního grafu zjistíme jejich složení. Naměřené hodnoty uvedeme v protokolu do tabulky:

Frakce	V <sub>dest</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Teplota par [°C]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	c <sub>aceton</sub> [obj. %]
1				
2				
.				
.				

### Poznámky:

- Celá aparatura musí být zcela suchá. Po skončené destilaci ji nevyplachujeme vodou, nýbrž malým množstvím acetonu a necháme ji vyschnout v digestoři.
- Zbytky rozpouštědel nevylévejte do výlevky, nýbrž do určených lahví označených "Zbytky".
- Aceton i toluen jsou hořlaviny I. třídy a zdraví škodlivé látky. Je nutné s nimi **pracovat v digestoři** při zapnutém ventilátoru a **dbát na prevenci vzniku požáru**.
- Teploty varu za normálního tlaku 101 325 Pa: aceton 56,5 °C, toluen 110,8 °C.

### Vyhodnocení

- Pro výpočet teoretických pater kolony vyjádříme obsah těkavější složky (tj. acetonu) v obou kapalinách v molárních zlomcích.

$$x_{acet} = \frac{n_{acet}}{n_{acet} + n_{tol}} = \frac{\frac{0,792 c_{acet}}{100 \cdot 58,08}}{\frac{0,792 c_{acet}}{100 \cdot 58,08} + \frac{0,866 c_{tol}}{100 \cdot 92,13}} \quad (1)$$

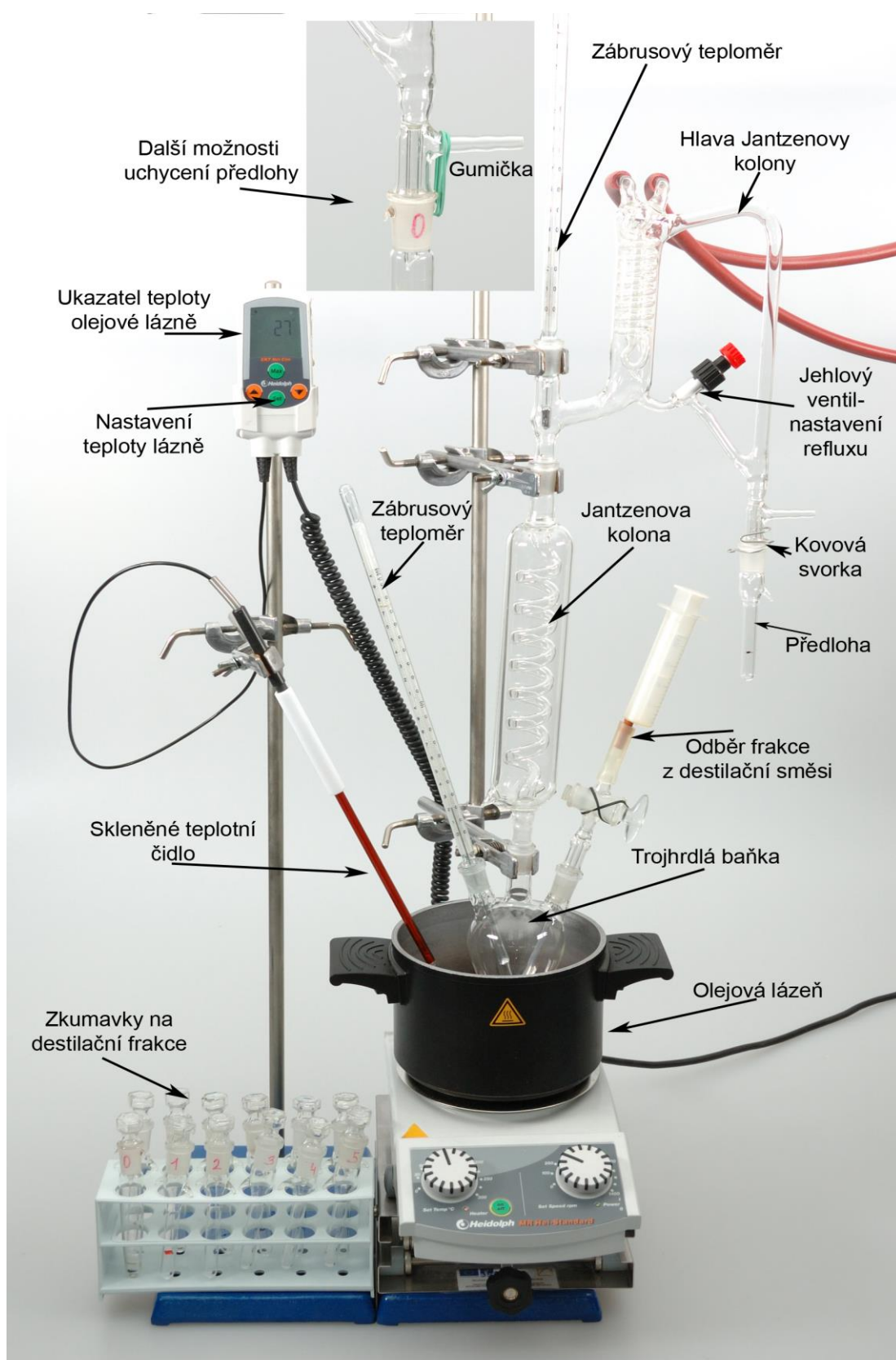
$x_{acet}$  = molární zlomek acetonu,  $n$  = počet molů příslušné složky,  $M_r(\text{aceton}) = 58,08$ ,  $M_r(\text{toluen}) = 92,13$ ,  $d_{aceton} = 0,792 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $d_{toluen} = 0,866 \text{ g cm}^{-3}$ . Koncentrace acetonu i toluenu udána v % obj.

Počet teoretických pater použité kolony pak vypočítáme ze vztahu Fenskeho:

$$N = \frac{\log \frac{y_n(1-x_1)}{x_1(1-y_n)}}{4,6 \frac{T_{101,325}}{T}} - 1 \quad (2)$$

$N$  počet teoretických pater kolony  
 $T_{101,325}$  rozdíl v teplotách varu složek binární směsi za normálního tlaku,  
 $T$  průměr teplot kapaliny ve varné baňce a par v hlavě kolony (uvádíme v K),  
 $y_n$  molární zlomek těkavější složky v parách v hlavě kolony,  
 $x_1$  molární zlomek těkavější složky v kapalině ve varné baňce.

- Z teplot varu jednotlivých frakcí a odpovídajících úhrnných objemů destilátu sestrojíme destilační křivku. Měřítka pro tuto křivku: 1 cm<sup>3</sup> = 10 mm, 10 °C = 10 mm.



## Aparatura pro rektifikaci směsi acetonu a toluenu

Obr 3-11 Destilace na Jantzenově koloně

## ÚLOHA 7 DESTILACE VODY ZA SNÍŽENÉHO TLAKU A URČENÍ ZÁVISLOSTI TLAKU JEJÍCH NASYCENÝCH PAR NA TEPLOTĚ

### Úvod

Závislost tlaku nasycené páry na teplotě je vyjádřena Clausius-Clapeyronovou rovnicí, která je v integrovaném stavu vyjádřena rovnicí (1) a platí pouze za předpokladu, že  $\Delta H_{\text{vyp}}$  nezávisí na teplotě.

$$\log p = - \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + A \quad (1)$$

$p$  = tlak nasycené páry,  $A$  = konstanta,  $\Delta H_{\text{vyp}}$  = molární skupenské teplo vypařovací (teplo, které je nutno dodat soustavě, aby se v ní za konstantního tlaku přeměnil 1 mol kapaliny o určité teplotě v páru o téže teplotě),  $R$  = univerzální plynová konstanta,  $T$  = teplota v K.

Při teplotě varu dané kapaliny je tlak nasycené páry této kapaliny roven tlaku nad kapalinou. Změříme-li teploty varu kapaliny při různých tlacích, můžeme graficky zobrazit závislost tlaku nasycených par této kapaliny na teplotě, která však představuje exponenciální funkci. Pokud však do grafu znázorníme závislost

$$\log p = f\left(\frac{1}{T}\right), \text{ pak tato závislost je rovnicí přímky, z jejíž směrnice } k = - \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{2,303R} \quad (2)$$

můžeme graficky zjistit hodnotu  $\Delta H_{\text{vyp}}$ .

### Úkoly

1. Vakuově destilujte vodu při 10 různých tlacích v rozmezí 20,0 až 101,3 kPa.
2. Sledujte závislost teploty varu vody na velikosti tlaku a zobrazte ji graficky.
3. S využitím rovnice (1) určete molární skupenské teplo vypařovací pro vodu.
4. Porovnejte zjištěnou hodnotu s  $\Delta H_{\text{vyp}}$  vypočteným analogicky z tabelovaných dat  $t / p_{\text{H}_2\text{O}}$ .

### Pracovní postup

- Podle obrázku 3-12 sestavíme destilační aparaturu a Claisenův nástavec zaizolujeme páskou ze skelné tkaniny nebo alobalu.
- Do baňky nalijeme 350 cm<sup>3</sup> destilované vody a aparaturu evakuujeme membránovou vývěvou Vacuubrand PC 3001 VARIO, na které jsme podle návodu k obsluze nastavili tlak 20,0 kPa (150 Torr). Současně povolíme šroubovou tlačku T tak, aby kapalinou v baňce procházel jen zcela mírný, ale přitom souvislý proud vzduchu.
- Baňku začneme **velmi mírně** zahřívát přes síťku kahanem. Od okamžiku, kdy do předlohy skápnou první kapka předdestilované vody vyčkáme 3 minuty (tento čas je potřebný na to, aby se v aparatuře ustavila rovnováha mezi kapalinou a párou) a pak, s přesností na 0,5 °C, odečteme na teploměru teplotu par odcházejících do chladiče. Nyní nastavíme tlak v aparatuře na hodnotu o 6,7 kPa (50 Torr) vyšší, než byl původně nastavený tlak a opět za 3 minuty od okamžiku, kdy předdestilovala při tomto změněném tlaku první kapka vody, odečteme teplotu par na teploměru (zahřívání baňky během měření nepřerušujeme). Zcela obdobným způsobem postupujeme i při dalších měřeních, při nichž změříme 10 teplot varu vody při 10 různých tlacích, pokud možno rovnoměrně rozdělených v celém intervalu od prvního nastaveného tlaku v aparatuře až do tlaku atmosférického. Poslední měření teploty varu vody tedy provedeme při atmosférickém tlaku po odpojení vývěvy od destilační aparatury. Naměřené hodnoty uvedeme do tabulky:

Měření	t [°C]	T [K]	10 <sup>3</sup> /T [K <sup>-1</sup> ]	p [kPa]	log p

$p$  = tlak nastavený na regulátoru vakua vývěvy PC 3001 VARIO je roven tlaku v destilační aparatuře a zároveň odpovídá tlaku nasycené páry destilované kapaliny při odpovídající teplotě.

### Vyhodnocení

- S použitím hodnot  $t / p_{\text{H}_2\text{O}}$  převzatých z literatury (Tab. 3-2) vykreslete na milimetrový papír nebo pomocí vhodného programu křivku závislosti tlaku nasycených par vody na teplotě. Na osu x vyneste teplotu, na osu y tlak. Měřítka pro graf: 10 °C = 20 mm, 10 kPa = 20 mm.

Tabulka 3-2 Závislost tenze nasycených par H<sub>2</sub>O na teplotě v rozmezí 30 – 100 °C

t [°C]	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0
p <sub>H<sub>2</sub>O</sub> [kPa]	4,2	7,4	12,3	19,9	31,2	47,3	70,1	101,3

- Do stejného grafu zakreslete (body vyznačte jiným způsobem) experimentálně zjištěné hodnoty tlaků nasycených par vody při příslušných teplotách.
- Molární skupenské teplo vypařovací vody vypočítejte následujícím způsobem:

S využitím změřených hodnot  $t/p_{H_2O}$  sestrojte (na milimetrový papír) graf závislosti  $\log p = f\left(\frac{1}{T} \cdot 10^3\right)$  pro vodu. Vynesenými body proložte metodou nejmenších čtverců přímkou, zjistěte její směrnici  $k$  a ze vztahu (2) vypočítejte  $\Delta H_{vyp}$ . Přesněji řečeno  $\Delta H_{vyp}$  představuje střední hodnotu molárního skupenského tepla vypařovacího pro zvolený teplotní interval.

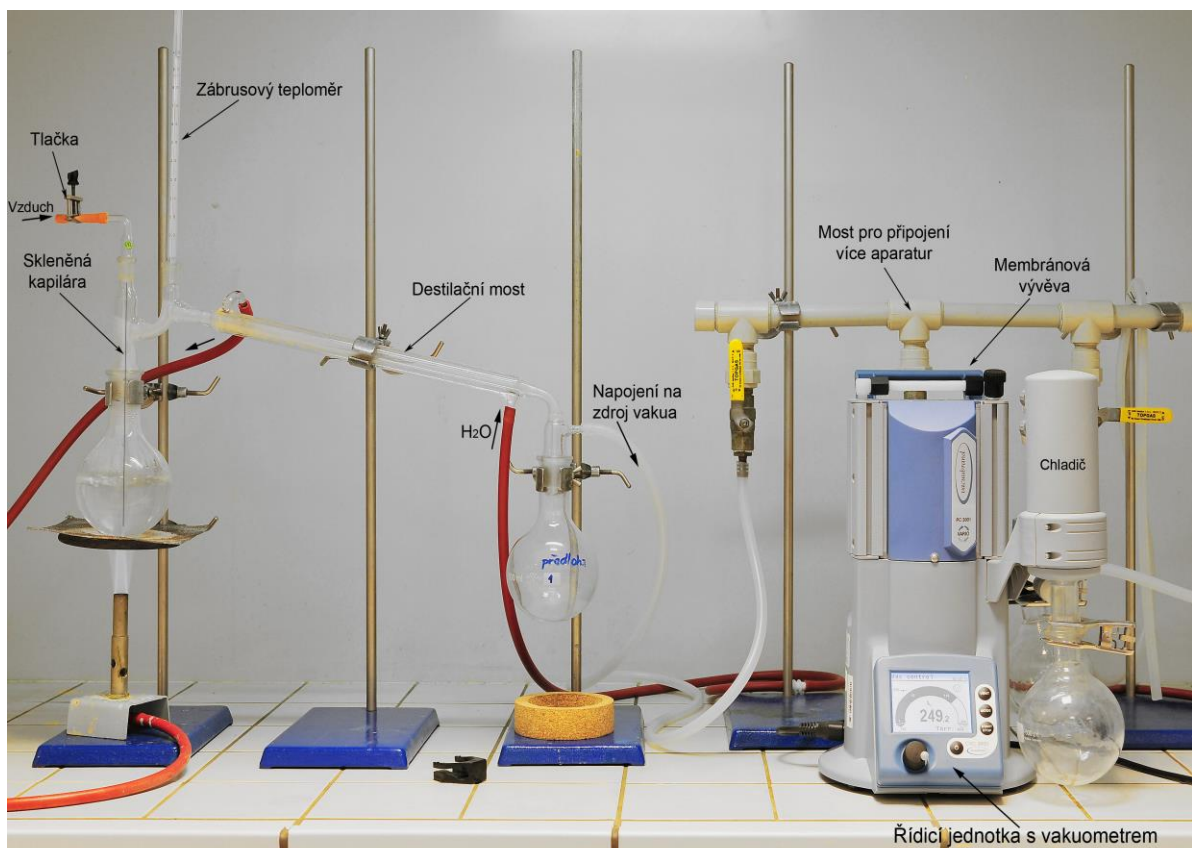
**Měřítka pro graf:**  $0,1 \frac{1}{T} \cdot 10^3 = 20 \text{ mm}$ ;  $0,1 \log p = 10 \text{ mm}$ .

- Pro srovnání proveďte výpočet  $\Delta H_{vyp}$  vody s použitím hodnot  $t/p_{H_2O}$  převzatých z literatury (viz Tab 3-2). Pro tento výpočet není nutné kreslit graf závislosti  $\log p_{H_2O}$  na  $1/T$ .

- Hodnotu směrnice  $k_{teor} = -\frac{\Delta H_{vyp}}{2,303R}$  vypočítejte ze vztahu (3), který vychází z definice pro  $tg \alpha$ :

$$k_{teor} = tg \alpha = \frac{\log p_{100} - \log p_{30}}{t_{100} - t_{30}}, \quad (3)$$

kde  $p_{100}$  a  $p_{30}$  jsou tenze nasycených par vody při 100 a 30 °C, přičemž  $t_{100}$  a  $t_{30}$  jsou odpovídající hodnoty  $10^3/T$ .



## Vakuová destilace vody

Obr 3-12 Aparatura pro destilaci vody za sníženého tlaku

## ÚLOHA 8 URČENÍ RELATIVNÍ MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI PLYNŮ A PAR S VYUŽITÍM STAVOVÉ ROVNICE PLYNŮ

### Úvod

Stav plynu v rovnovážném stavu určují stavové veličiny  $p$ ,  $T$ ,  $V$  a látkové množství  $n$ . Pokud je plyn dostatečně zředěný, tedy za nízkých tlaků a zvýšené teploty, lze vztah mezi uvedenými veličinami popsat stavovou rovnicí ideálního plynu

$$pV = nRT \quad (1)$$

kde univerzální plynová konstanta  $R = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Protože látkové množství  $n = m/M_r$ , můžeme rovnici (1) přepsat do nejčastěji užívané podoby

$$pV = \frac{m}{M_r} \cdot RT \quad (2)$$

Rovnice (2) může být využita k odměření požadované hmotnosti  $m$  plynu či par těkavé látky, kdy do nádoby o zkalibrovaném objemu  $V$  dávkujeme plyn o známé molekulové hmotnosti  $M_r$  s využitím vypočtené hodnoty potřebného tlaku plynu  $p$ . Nebo můžeme určit  $M_r$  neznámé plynné sloučeniny na základě znalosti její hmotnosti  $m$  a stavových veličin  $p$ ,  $V$  a  $T$ :

$$M_r = \frac{m}{pV} \cdot RT \quad (3)$$

Druhou možnost využijeme v této úloze k experimentálnímu určení relativní molekulové hmotnosti dichlormethanu, jehož tabelovaná  $M_r = 84,933$ .

### Úkoly

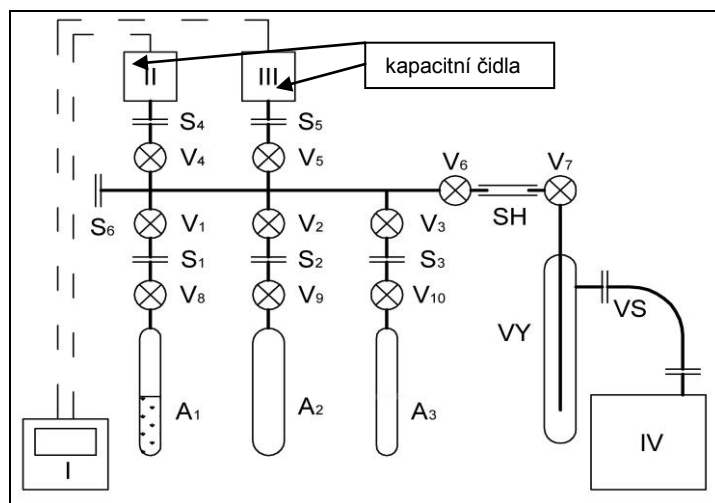
1. Proved'te zkoušku těsnosti vakuové aparatury a změřte teplotu vzduchu v její blízkosti.
2. Do evakuované ampule odeberte vzorek par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o známém tlaku i objemu a určete jeho hmotnost.
3. S použitím vztahu (3) vypočtete relativní molekulovou hmotnost dichlormethanu.

### Pracovní postup

#### Zkouška těsnosti vakuové aparatury

- Vakuová aparatura na obr. 3-14, kterou využijeme k odběru určitého objemu par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o známém tlaku, představuje tzv. **vakuovou linku**, jejíž pracovní část je od zdroje vakua oddělena ventilem  $\mathbf{V}_6$ . Standardní způsob práce na vakuové lince vyžaduje její počáteční důkladnou evakuaci, při níž jsou v dynamickém vakuu odčerpány všechny plyny a páry z vnitřku aparatury a po dosažení dostatečně hlubokého vakua je vývěva odpojena (v tomto případě uzavřením ventilu  $\mathbf{V}_6$ ) od pracovní části. Vlastní manipulace s plynem či těkavými parami se potom provádí ve statickém vakuu. To se však poměrně rychle zhoršuje v důsledku a/ odplyňování použitých konstrukčních materiálů  
b/ natékání atmosférického vzduchu dovnitř aparatury různými netěsnostmi konstrukčních prvků.  
U použité vakuové aparatury se na odplyňování podílí hlavně uvolňování plynného  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$  a  $\text{CO}_2$  z teflonových částí ventilů a šroubových spojů a desorpce  $\text{H}_2\text{O}$  z povrchu skla. Tyto procesy probíhají pomalu a dobrého odplynění lze dosáhnout až po několikahodinové evakuaci za tlaku  $10^{-5}$  až  $10^{-6}$  Torr a teploty 100 až 200 °C. Vzhledem k tomu, že připojená dvoustupňová rotační olejová vývěva RV 1,5 – 21 dosahuje při uzavřeném proplachovacím ventilu mezního vakua pouze  $7,5 \times 10^{-4}$  Torr ( $1 \times 10^{-1}$  Pa), nelze v tomto případě úplného odplynění vlastně dosáhnout. Je ale účelné, čerpat aparaturu po dosažení mezního vakua co nejdéle, minimálně alespoň 0,5 hod.
- Protože pracovní část vakuové linky je osazena celkem 9 sklo-teflonovými ventily a 6 šroubovými spoji, pro zajištění dostatečně pomalého poklesu statického vakua je nezbytné, dbát na správné sestavení a dobrou těsnost šroubových spojů i ventilů. Omezíme tím rychlost natékání atmosférického vzduchu dovnitř aparatury a tím i rychlost poklesu vakua. V našem případě, před stanovením  $M_r(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  zkontrolujeme rychlost poklesu vakua v uzavřené pracovní části aparatury.
- Nejprve zapojíme do sítě a podle návodu k obsluze uvedeme do provozu digitální vakuometr DCP 3000 s aktivním tlakovým čidlem typu Pirani VSP 3000. Není-li aparatura již zkompletována dle obrázku, pomoci

vakuového spoje **VS** připojíme suchou vymrazovačku **VY** k PVC hadici od vývěvy **IV** a silnostěnnou silikonovou hadicí **SH** propojíme vymrazovačku s pracovní částí vakuové linky přes ventil **V<sub>6</sub>**. Zkontrolujeme, zda jsou otevřeny ventily **V<sub>1</sub>** až **V<sub>7</sub>** a **V<sub>9</sub>** i **V<sub>10</sub>**, zapneme olejovou rotační vývěvu, u níž otevřeme proplachovací ventil, a vymrazovačku ponoříme do kapalného dusíku v nerezové Dewarově nádobě. Po přibližně 5 minutách proplachovací ventil uzavřeme a pokračujeme v čerpání ještě alespoň 30 minut, přičemž si poznamenejeme dobu, kdy bylo v aparatuře dosaženo limitního vakua použité vývěvy  $7,5 \times 10^{-4}$  Torr /nižší tlaky DCP 3000 neměří/. Poté uzavřeme ventil **V<sub>6</sub>** a v pravidelných pětiminutových intervalech odečítáme na vakuometru rychle se zvyšující tlak v aparatuře. Jestliže po uplynutí 0,5 hod. se tlak v aparatuře nezvýší nad 0,5 až 1,0 Torr, je aparatura pro naše účely dostatečně těsná a lze ji použít ke stanovení molekulové hmotnosti  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



Obr 3-13 Schéma vakuové aparatury pro kvantitativní manipulaci plynů a par ve statickém vakuu

### Odplynění dichlormethanu

V případě, že v průběhu cvičení byl spotřebován odplyněný dichlormethan z ampule **A<sub>1</sub>**, připravíme nový vzorek následujícím způsobem:

- Po povolení převlečné matice šroubového spoje **S<sub>1</sub>** odpojíme ampuli **A<sub>1</sub>** od aparatury a vyšroubujeme jehlu ventilu **V<sub>8</sub>**. Do 20 cm<sup>3</sup> PE injekční stříkačky nasajeme vysušený  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a naplníme jím 40 – 50 % objemu ampule. Poté zašroubujeme teflonovou jehlu opět do ventilu, opatrným otáčením jehly ventil uzavřeme a pomocí šroubového spoje **S<sub>1</sub>** opět připojíme ampuli k aparatuře.
- Rozpuštěné plyny odstraňujeme z kapalin procesem, jehož podstatu nejlépe vystihuje anglický termín „freeze – pump – thaw“. Dichlormethan proto nejprve ztužíme ochlazením v kapalném dusíku na teplotu -196 °C. Po otevření ventilů **V<sub>1</sub>** a **V<sub>8</sub>** ampuli **A<sub>1</sub>** přibližně 3 min. evakuujeme. Poté ventil **V<sub>8</sub>** uzavřeme, přestaneme ampuli chladit a necháme ji zvolna oteplovat. Po několika minutách můžeme tání zmrzlého  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  urychlit ponořením ampule do ethanolové lázně v PE nádobce. Během tání pozorujeme živý vývoj bublinek rozpuštěných plynů, které stoupají k hladině. Až se přestanou tvořit, kapalinu v ampuli opět zmrazíme v kapalném dusíku a po otevření ventilu **V<sub>8</sub>** uvolněné plyny odčerpáme.
- Uvedený cyklus ještě 3-krát zopakujeme. Odplynění je prakticky dosaženo, pokud se při tání zmrzlého  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  objevují jen ojedinělé drobné bublinky.

### Stanovení molekulové hmotnosti látek v plynném stavu

- V této úloze určíme relativní molekulovou hmotnost dichlormethanu, těkavého organického rozpouštědla s b.t. -95,1 °C, b.v. 39,8 °C a tenzí par přibližně 435 Torr při teplotě 25 °C. Ke stanovení  $M_r(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  využijeme vakuovou aparaturu, jež je schematicky znázorněna na obrázku. Protože čidlo Pirani VSP 3000 je kalibrováno pouze na vzduch a při tlacích nad 10 Torr neměří přesně, nejdříve ho odpojíme od aparatury uzavřením ventilu **V<sub>4</sub>** a poté přepneme vakuometr DCP 3000 na kapacitní čidlo VSK 3000. Páry testované látky budeme odebrat ze zásobní ampule **A<sub>1</sub>**, jež obsahuje vysušený a odplyněný (tj. zbavený rozpuštěných plynů) dichlormethan. Jeho páry přitom necháme při teplotě laboratoře expandovat do statického vakua evakuované aparatury a ampule **A<sub>2</sub>**, jejíž objem  $V(\text{A}_2)$  byl zkalibrován při teplotě 21 °C. Až tlak odečítaný na vakuometru DCP 3000 (**I**) dosáhne hodnoty v rozmezí 300 – 400 Torr, uzavřeme ventil **V<sub>8</sub>**, odečteme

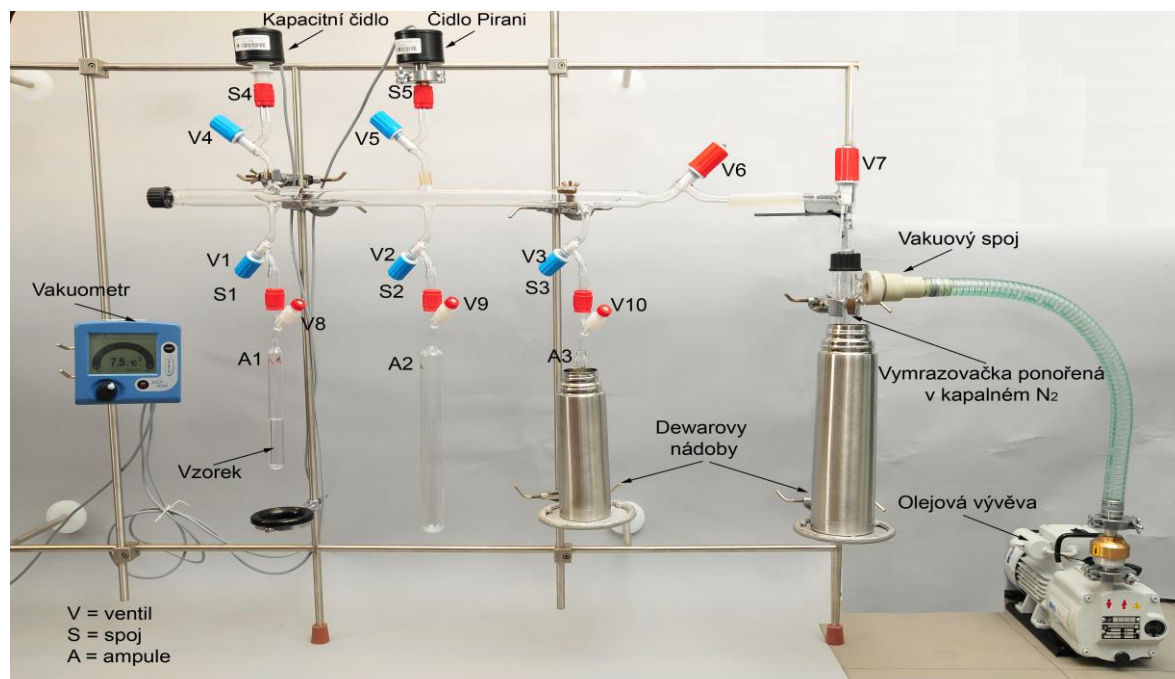


aktuální hodnotu tlaku  $p(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  a teploty vzduchu v laboratoři, kterou měříme rtuťovým teploměrem v blízkosti ampule  $A_2$ , a uzavřeme ventil  $V_9$ . Ochlazením evakuované ampule  $A_3$  při otevřeném ventilu  $V_{10}$  zkondenzujeme v ní většinu par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , které zůstaly v pracovním potrubí vakuové linky. Po snížení tlaku v aparatuře pod 3 Torr uzavřeme ventil  $V_{10}$  a otevřením ventilů  $V_6$  a  $V_7$  umožníme evakuaci celé aparatury v dynamickém vakuu. Zbývající páry dichlormethanu budou zachyceny v hlavní vymrazovačce  $VY$  a vakuometr by po 1 až 2 minutách měl ukázat tlak 0 Torr, poněvadž kapacitní čidlo měří pouze po hranici  $1 \times 10^{-1}$  Torr. Poté můžeme uzavřít ventily  $V_1$  až  $V_3$  a ventil  $V_6$ .

- Nyní povolíme šroubový spoj  $S_2$ , ampuli  $A_2$  odpojíme od aparatury a zvážíme ji s přesností nejméně 0,01g. Pro odebraný vzorek par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tedy známe jejich hmotnost  $m(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ , tlak, objem i teplotu, takže ze vztahu (3) můžeme vypočítat odpovídající hodnotu  $M_r(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ . Z uvedených fyzikálních veličin, které ovlivňují velikost  $M_r$ , je experimentálně nejnáročnější změření tenze skutečně čistých par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , které nesmějí být kontaminovány plyny tvořícími součást vzduchu. Proto jsme nejdříve dichlormethan odplynili a aparaturu pečlivě prověřili, zda je dostatečně vakuově těsná.

## Ukončení experimentu a demontáž aparatury

- Pokud v rámci probíhajícího cvičení budou experiment opakovat ještě další studenti, vývěva se nevypíná a k aparatuře se opět připojí všechny 3 ampule. Následuje výše popsané ověření těsnosti aparatury a po něm nové stanovení  $M_r(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ .
- Jestliže cvičení končí, je třeba vypnout vývěvu a demontovat hlavní vymrazovačku  $VY$ , aby v ní zachycené zbytky  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nekontaminovaly olej ve vývěvě. Proto po vypnutí motoru vývěvy **okamžitě povolíme polypropylenový fitink VS** a opatrně ho stáhneme z bočního vývodu vymrazovačky  $VY$ . Uvnitř je podtlak, takže fitink přitom klade určitý odpor a při jeho stažení zaslechne sykot dovnitř pronikajícího vzduchu. Poté uvolníme matici šroubového spoje pod ventilem  $V_7$  a tělo vymrazovačky stáhneme ze zaváděcí skleněné trubice natavené k  $V_7$ . Demontované tělo položíme do digestoře na filtrační papír, kde se z něj odpaří vymražený  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Až se ohřeje na teplotu laboratoře, umyjeme ho teplou vodou s detergentem pomocí kartáčku a po důkladném vypláchnutí deionizovanou vodou vysušíme v sušárně při 110 °C. Po skončení týdenního programu cvičení je zapotřebí umýt rovněž zaváděcí trubici s ventilem  $V_7$ . Opatrně ji odpojíme od vakuové silikonové hadice  $SH$ , vyšroubujeme jehlu ventilu a trubici pod ventilem umyjeme stejným způsobem jako tělo vymrazovačky. **V žádném případě se nepokoušíme umýt kartáčkem vnitřek skleněného těla ventilu!** Jehlu ventilu pouze opláchneme proudem vody a ponecháme vyschnout na vzduchu. **Jehla s těsněním a převlečnou maticí se nesmí sušit v sušárně!**



Vakuová aparatura pro určení relativní molekulové hmotnosti plynů a par

Obr 3-14 Vakuová aparatura pro kvantitativní manipulaci plynů a par ve statickém vakuu

## ÚLOHA 9 STANOVENÍ RELATIVNÍ ATOMOVÉ HMOTNOSTI HOŘČÍKU A HLINÍKU

### Úvod

Jednoduchá metoda stanovení molární hmotnosti méně ušlechtilých kovů je založena na chemické reakci, při které se uvolní při rozpouštění známého množství kovu v roztoku kyseliny nebo hydroxidu stechiometrické množství vodíku. Z hmotnosti rozpuštěného kovu a z hmotnosti uvolněného vodíku lze molární hmotnost rozpuštěného kovu vypočítat ze vztahu:

$$m_{Me} : m_{H_2} = xM_{Me} : yM_{H_2} \quad (1)$$

kde  $m_{Me}$  = hmotnost rozpuštěného kovu,  $m_{H_2}$  = hmotnost uvolněného vodíku,  $M_{Me}$  = molární hmotnost kovu,  $M_{H_2}$  = molární hmotnost vodíku,  $x, y$  = stechiometrické koeficienty v chemické rovnici, podle níž reaguje kov s kyselinou nebo hydroxidem. Hmotnost uvolněného vodíku vypočítáme ze stavové rovnice:

$$p_{H_2} \cdot V = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} \cdot RT \quad (2)$$

kde  $p_{H_2}$  je tlak uvolněného vodíku,  $V$  je jeho objem,  $R = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T$  je absolutní teplota. Objem uvolněného vodíku změříme pomocí nitrometru, což je v podstatě plynová byreta. Hadičkou je spojena s nádobkou (tzv. „hruškou“) obsahující uzavírací kapalinu a umožňující svým výškovým nastavením vyrovnání hydrostatického tlaku v byretě. Tlak vodíku v nitrometru je poté roven tlaku atmosférickému. Název *nitrometr* je odvozen od jeho používání pro stanovení obsahu dusíku ve sloučeninách.

### Úkoly

1. Napište chemické rovnice rozpouštění hořčíku v kyselině sírové, hliníku v roztoku hydroxidu a vypočítejte navážky jednotlivých kovů pro vznik požadovaného množství vodíku.
2. Proveďte reakci mezi Mg a  $H_2SO_4$ , resp. Al a NaOH, a změřte s využitím nitrometru objem vodíku uvolněného při reakci.
3. Vypočtete molární hmotnosti obou kovů a porovnejte je s tabelovanými hodnotami.

### Pracovní postup

- Na analytických vahách zvážíme váženku a do ní pak navážíme takové množství Mg (Al), aby po jeho rozpuštění v  $H_2SO_4$  (NaOH) vzniklo přibližně  $35 \text{ cm}^3$  vodíku (měřeno při teplotě  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ ).
- Navážený kov pak kvantitativně vsypeme do "boční kapsy" reakční baňky - je výhodnější navážet 1 - 2 kousky kovu než mnoho drobných kousků. Do baňky, kterou uchytkáme na stojan, nalijeme pomocí nálevky  $10 \text{ cm}^3$  5 % roztoku  $H_2SO_4$  (pro stanovení  $M_{Mg}$ ) nebo  $10 \text{ cm}^3$  30 % roztoku NaOH (pro stanovení  $M_{Al}$ ). Roztok nalijeme do baňky tak, aby předčasně nepřišel do styku s kovem.



Obr 3-15 Vyvíjecí aparatura

- Reakční baňku spojíme hadičkou s nitrometrem, ve kterém budeme měřit objem vzniklého vodíku. Otočením dvoucestného kohoutu propojíme vyvíjecí baňku s nitrometrem a pak teprve vyvíjecí baňku uzatkneme. Nyní otočíme dvoucestným kohoutem tak, aby trubice nitrometru byla spojena s pojistnou baňkou, která je umístěna nad kohoutem. Zvednutím hrušky s uzavírací kapalinou nastavíme meniskus této kapaliny v nitrometru na nultý dílek. Otočením kohoutu spojíme s nitrometrem opět vyvíjecí baňku a hruška s uzavírací kapalinou snížíme až na úroveň dolní části nitrometru. Poznamenejme si polohu menisku uzavírací kapaliny v trubici nitrometru, vyčkáme asi 2 minuty a pak zkontrolujeme, zda-li se výška kapaliny v nitrometru nesnížila (znamenalo by to, že aparatura je netěsná a netěsnost bychom museli odstranit).
- Nakloněním vyvíjecí baňky poté přelijeme roztok  $H_2SO_4$  (NaOH) na Mg (Al) umístěný v "kapse baňky". Po rozpuštění kovu vyčkáme asi

1 minutu, posunutím hrušky vyrovnáme hladiny uzavírací kapaliny v hrušce a v trubici nitrometru a pak s přesností na  $0,05 \text{ cm}^3$  odečteme polohu menisku uzavírací kapaliny.

Objem vytlačené uzavírací kapaliny se rovná objemu uvolněného vodíku, změřenému při dané teplotě a tlaku. Teplotu odečteme na teploměru, který zavěsíme na nitrometr, atmosférický tlak změříme digitálním barometrem.

## Vyhodnocení

- Tlak vodíku, který dosadíme do stavové rovnice pro výpočet  $m_{H_2}$ , je roven atmosférickému tlaku  $p_{\text{atm}}$  zmenšenému o tenzi vodní páry  $p(\text{H}_2\text{O})$ , její velikost pro obvyklé laboratorní teploty uvádí tab. 3-3. Uzavírací kapalinou je voda obarvená fluoresceinem.

**Tabulka 3-3 Závislost tenze vodní páry na teplotě v rozmezí 17- 25 °C**

<b>t [°C]</b>	17	18	19	20	21	22	23	24	25
<b>p(H<sub>2</sub>O) [kPa]</b>	1,93	2,07	2,20	2,33	2,49	2,64	2,81	2,99	3,17

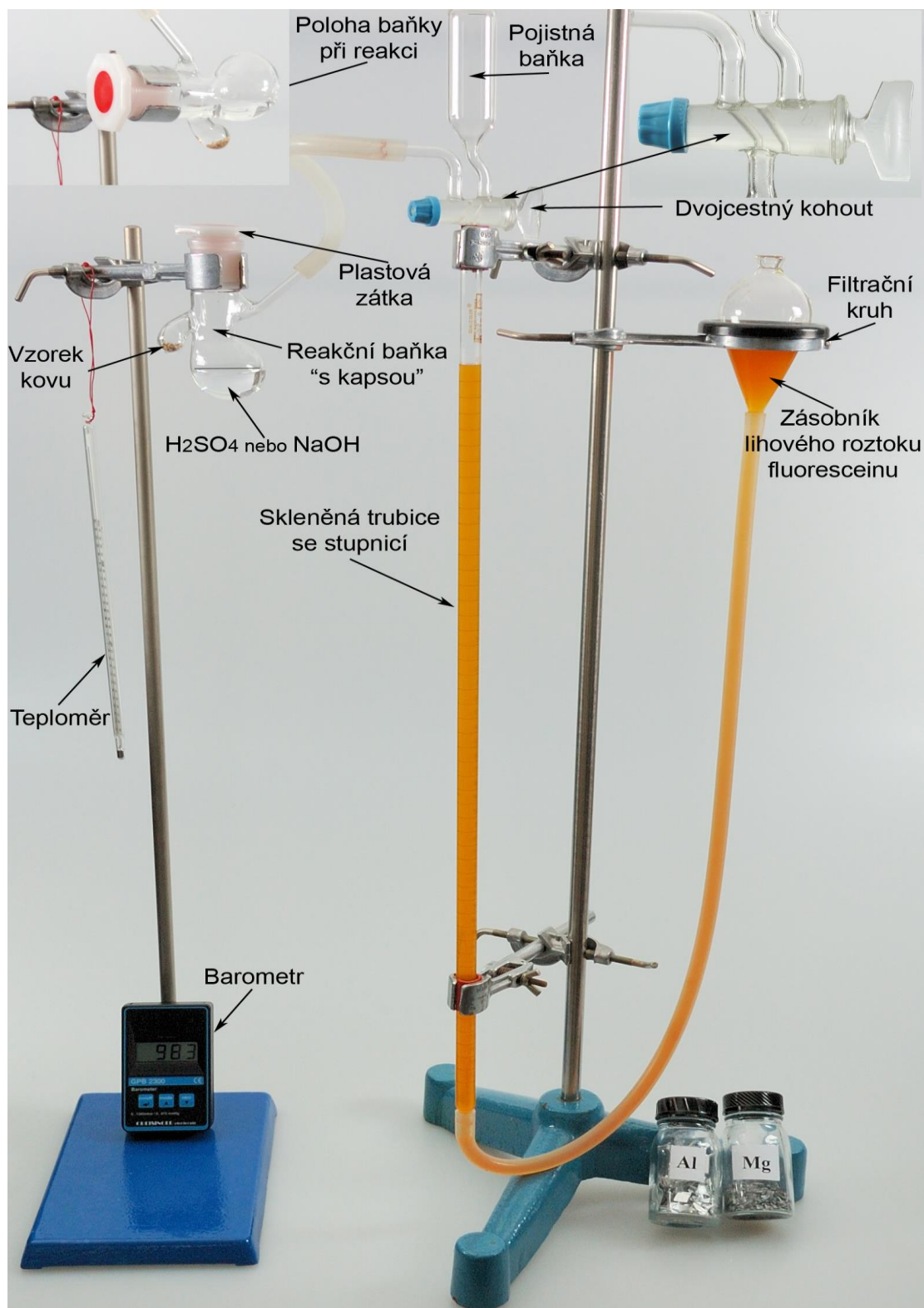
- Navážky kovů, naměřené hodnoty objemu uvolněného vodíku ( $V_{\text{H}_2}$ ), teploty (T), atmosférického tlaku ( $p_{\text{atm}}$ ), vypočítané hodnoty tlaku vodíku ( $P_{\text{H}_2}$ ), hmotnosti vzniklého vodíku ( $m_{\text{H}_2}$ ) a molární hmotnosti obou kovů  $M_{\text{Me}}(\text{exp.})$  a  $M_{\text{Me}}(\text{teor.})$  pro Mg a Al uvedeme v protokolu do tabulky.
- Molární hmotnosti obou kovů stanovíme popsáním způsobem vždy 3x.

Navážka [g]	V (cm <sup>3</sup> )	p <sub>atm</sub> (kPa)	T (K)	p <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (kPa)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (kPa)	m <sub>H<sub>2</sub></sub> (g)	M <sub>Me</sub> (exp.)	M <sub>Me</sub> (teor.)	Δ <sub>abs</sub>	Δ <sub>rel.</sub> (%)
Mg										
Al										

V tabulce uvedeme také hodnoty absolutní ( $\Delta_{\text{abs.}}$ ) a relativní ( $\Delta_{\text{rel.}}$ ) chyby měření.

$$\Delta_{\text{abs.}} = M_{\text{Me}}(\text{exp.}) - M_{\text{Me}}(\text{teor.})$$

$$\Delta_{\text{rel.}} = \frac{\Delta_{\text{abs.}}}{\bar{M}_{\text{Me}}(\text{exp.})} \cdot 100 / \%$$



## Aparatura pro zjištění uvolněného objemu vodíku při reakci - nitrometr

Obr 3-16 Aparatura pro stanovení relativní atomové hmotnosti kovů

## ÚLOHA 10 DEHYDRATACE MODRÉ SKALICE

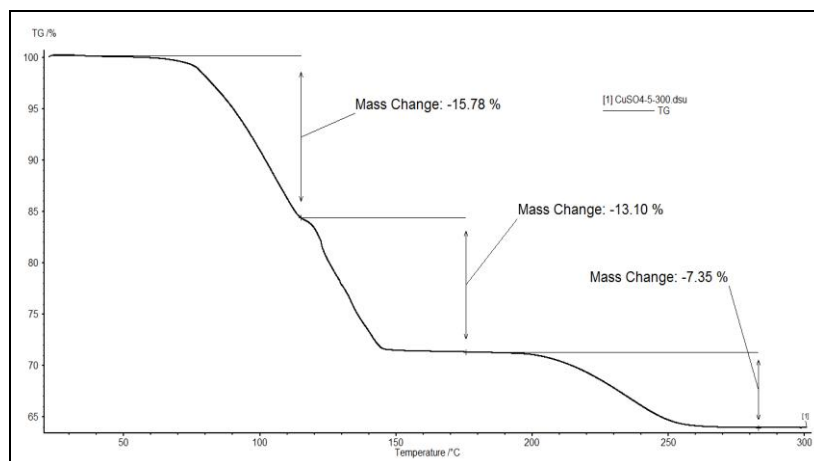
### Úvod

Některé látky obsahují určitý počet molekul vody, která je součástí krystalových mřížek těchto látek, přičemž si tato voda zachovává svou chemickou individualitu. Takové látky nazýváme krystalohydráty a uvedenou vodu označujeme jako krystalovou.

Krystalová voda je v krystalohydrátech vázána vazbami různého druhu a rozdíly v síle této vazby se projevují v různé teplotě, při které může být krystalová voda z krystalohydrátu odštěpena.

Dehydratace  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  může být experimentálně sledována např. metodami termické analýzy. Na obrázku 3-17 je záznam termogravimetrické křivky (TG), která ukazuje závislost procentuálního úbytku hmotnosti vzorku skalice modré na teplotě při postupném zahřívání konstantní rychlostí  $5\text{ °C min}^{-1}$  na vzduchu. Při teplotě přibližně  $70\text{ °C}$  začíná hmotnost vzorku klesat postupným úbytkem vody ve třech krocích. Dehydratace je ukončena při asi  $275\text{ °C}$  a hmotnost se dále nemění až do teploty asi  $630\text{ °C}$ , kdy se začne rozkládat síranový aniont v bezvodém  $\text{CuSO}_4$ .

Při zahřívání  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  na teplotu  $100\text{--}250\text{ °C}$  dochází k odštěpení pouze 4 molekul vody, zatímco poslední molekula vody se odštěpí teprve při teplotě nad  $250\text{ °C}$ .



Obr. 3-17 Termogravimetrická křivka

### Úkoly

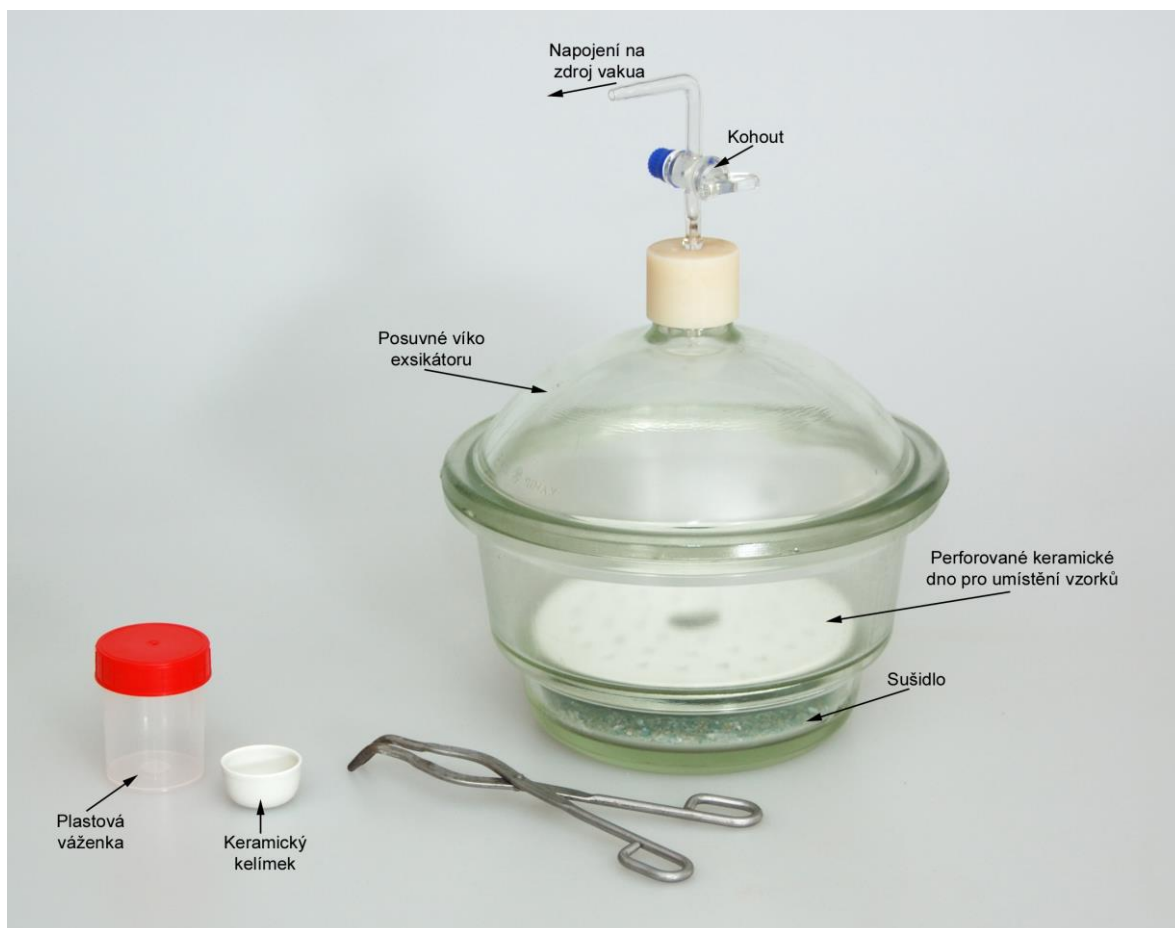
1. Sledujte průběh dehydratace skalice modré v kelímkové peci za atmosférického tlaku.
2. Vážením na analytických vahách zjišťujte postupný úbytek dehydratovaných vzorků.
3. Závislost změny hmotnosti na době zahřívání vynesete do grafu a porovnejte s termogravimetrickou křivkou.

### Pracovní postup

- Dva čisté porcelánové kelímky, postavené v porcelánovém trianglu, žiháme po dobu 5 minut v plameni kahanu. Kelímky zpočátku krátce nahřejeme svítivým plamenem a pak je teprve intenzivně žiháme v nesvítivém plameni. Po skončení žihání necháme kelímky asi 1 minutu vychladnout a pak je kleštěmi přeneseme do exsikátoru, ve kterém je necháme po dobu 10 min. chladnout. **Máme-li kelímek glazovaný, stačí ho vysušit při teplotě  $120\text{ °C}$  v sušárně.**
- Mezitím než kelímky vychladnou, vyhřejeme kelímkovou pec na teplotu  $160\text{--}170\text{ °C}$ . Na regulátoru DiXell XT 110C nastavíme cílovou teplotu (setpoint) na  $150\text{ °C}$  (máme-li propojenou pec s tyristorovým regulátorem nastavíme jeho výkon na maximum). Vzhledem k velké tepelné setrvačnosti pece teplota přesáhne nastavenou hodnotu. Jakmile teplota dosáhne  $120\text{ °C}$  zvýšíme setpoint na  $160\text{ °C}$  a výkon tyristorového regulátoru snížíme (poloha 6).

### Nastavení setpointu regulátoru DiXell XT 110C

- Po zapojení přístroje do zdroje elektrické energie přístroj zobrazí aktuální teplotu. Stiskněte tlačítko SET a držte 3 sec.. Zobrazí se původní setpoint a na levé straně začne blikat kontrolka. Šipkami nastavte požadovaný setpoint. Stiskněte SET pro potvrzení nového nastavení.
- Ve třecí misce rozetřeme na jemný prášek asi 2,5 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Na analytických vahách zvážíme oba vyžíhané a vychladlé kelímky i s plastovými váženkami, do kterých budou kelímky vloženy. Do kelímků navážíme 0,900 až 1,100 g rozetřeného  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
- Kelímky s navážkami zahříváme v peci 5 minut na teplotu 160 -170 °C a poté jej přeneseme do exsikátoru naplněného vysušeným silikagelem a napojeným na zdroj centrálního vakua. Po vychladnutí kelímků v exsikátoru (asi 5-10 minut) kelímky s částečně dehydratovaným  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zvážíme na analytických vahách. Zahřívání na teplotu 160 -170 °C znovu opakujeme (zahříváme 5 minut) a po vychladnutí kelímků v exsikátoru (asi 5 minut) kelímky i s obsahem opět zvážíme. Takto zahříváme kelímky s navážkou na teplotu 160 – 170 °C celkem sedmkrát.
- V době chladnutí kelímků před sedmým vážením zvýšíme teplotu pece na 290 – 300 °C (setpoint nastavíme na 290 °C, regulátor na max. výkon). Po dosažení 250 °C výkon tyristorového regulátoru snížíme (poloha 6). Kelímky se získaným  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  budeme nyní zahřívát 6x po 5 minutách na teplotu 290-300°C. Po každém zahřátí zjistíme hmotnostní úbytek obsahu kelímku (před každým vážením necháme samozřejmě kelímky 5 minut chladnout v exsikátoru). Naměřené hodnoty uvedeme v protokolu do tabulky.
- Naměřené hodnoty hmotnostních úbytků použijeme pro sestrojení grafu závislosti procentuálního úbytku navážky na délce zahřívání.

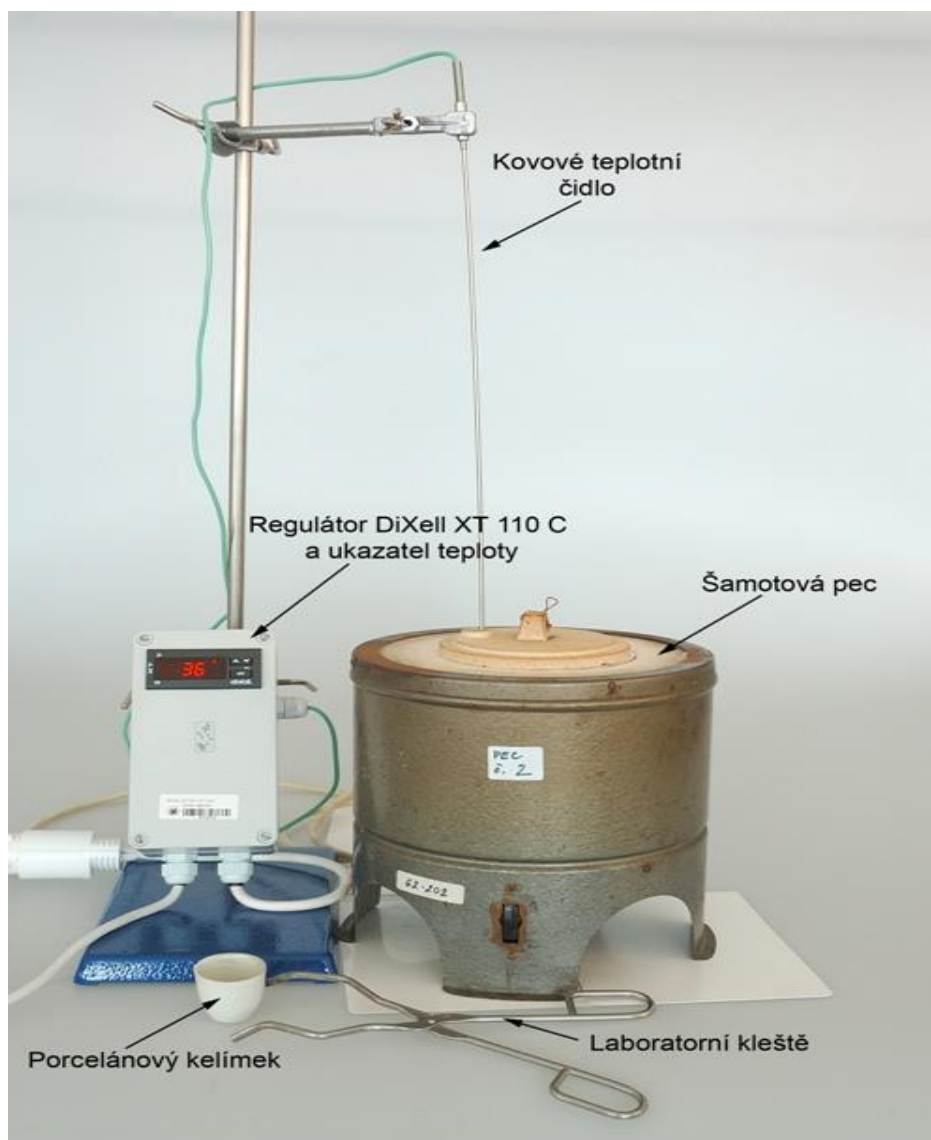


Obr 3-18 Exsikátor na vysoušení vzorků

VZOREK č. 1

Dehydratace $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$						
Navážka $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [ g ]						
Celková doba zahřívání	Teplota	Kelímek č. 1 +váženka + vzorek	Úbytek váhy		Teoretický úbytek navážky po odštěpení 4 $\text{H}_2\text{O}$ a 5 $\text{H}_2\text{O}$	
			[ min ]	[ °C ]	[ g ]	[ % ]
0	20 -25					
5	160 - 170					
10	160 - 170					
....						
35	160 - 170					
40	290 - 300					
....						
65	290 - 300					

**Poznámka:** Vzorek č. 2 – stejná úprava tabulky jako u vzorku č. 1



**Aparatura pro dehydrataci skalice modré**

Obr 3-19 Aparatura pro dehydrataci skalice modré

## ÚLOHA 11 MĚŘENÍ ELEKTRODOVÝCH POTENCIÁLŮ KOVOVÝCH ELEKTROD PRVNÍHO DRUHU A OVĚŘENÍ PLATNOSTI NERNSTOVY ROVNICE

### Úvod

Ponoříme-li kovovou elektrodu do roztoku soli, která obsahuje kationty kovu, z něhož je elektroda zhotovena (např. Ag-elektroda ponořená do roztoku  $\text{AgNO}_3$ ), ustaví se mezi elektrodou a roztokem potenciálový rozdíl. Pro potenciál elektrody platí Nernstova rovnice:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (1)$$

$$\text{kde } a_{\text{Me}^{n+}} = c_{\text{Me}^{n+}} \cdot f \quad (2)$$

$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  elektrodový potenciál kovu Me;

$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  standardní elektrodový potenciál Me

$a_{\text{Me}^{n+}}$  aktivita kationtů  $\text{Me}^{n+}$

R univerzální plynová konstanta ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

T teplota v K

n počet nábojů kationtu  $\text{Me}^{n+}$ ;

F Faradayův náboj ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ )

$c_{\text{Me}^{n+}}$  koncentrace kationtů  $\text{Me}^{n+}$ ;

f aktivitní koeficient iontu  $\text{Me}^{n+}$

Ve velmi zředěných roztocích, v nichž se hodnota aktivitního koeficientu blíží 1, je možné do Nernstovy rovnice dosadit místo  $a_{\text{Me}^{n+}}$  koncentraci  $c_{\text{Me}^{n+}}$  vyjádřenou v  $\text{mol dm}^{-3}$ , za konstanty jejich příslušné hodnoty a měřit při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pak platí vztah:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \log c_{\text{Me}^{n+}} \quad (3)$$

Velikost elektrodového potenciálu daného kovu ani velikost oxidačně redukčního potenciálu nelze přímo měřit, lze je však porovnávat s potenciály jiných elektrod. Elektrodové potenciály při jednotkových aktivitách vlastních iontů, vztažené na standardní vodíkovou elektrodu, se nazývají **standardní elektrodové potenciály**.

**Standardní vodíková elektroda** je platinová elektroda, pokrytá platinovou černí, ponořená do roztoku o jednotkové aktivitě  $\text{H}^+$  iontů a sycená vodíkem pod tlakem  $0,1 \text{ MPa}$  při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Úkol

- Změřte elektrodové potenciály Ag, Cu, Pb a Zn v  $0,01$  molárních roztocích příslušných solí.

### Pracovní postup

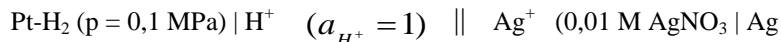
#### Měření elektrodových potenciálů Ag, Cu, Pb a Zn

- Pt-elektrodu, která bude součástí vodíkové elektrody, ponoříme na 1 minutu do asi  $30 \text{ cm}^3$  horké lučavky královské. (Kádinku s lučavkou královskou zahříváme kahanem v digestoři a stojan natočíme tak, aby z roztoku unikající plyny -  $\text{NOCl}$ ,  $\text{Cl}_2$  a oxidy dusíku nepřicházely do styku se stojanem, držákem a svorkou). Po opláchnutí elektrody vodou ponoříme tuto elektrodu spolu s jinou Pt-elektrodou do roztoku  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  a po připojení na záporný pól ploché baterie vyloučíme na elektrodě platinovou černí. Po 5 minutách elektrody vyjmeme z roztoku  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , opláchneme je destilovanou vodou a 1 minutu s nimi elektrolyzujeme  $0,5$  molární roztok  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , přičemž po 30 sekundách změňme polaritu elektrod. Touto elektrolyzou odstraníme z elektrod zbytky platinovací lázně.
- Poplatinovanou elektrodu ponoříme do  $30 \text{ cm}^3$  roztoku  $\text{HCl}$ , v němž  $a_{\text{H}^+} = 1$  a elektrodu sytíme mírným proudem vodíku (2 - 3 bublinky/sec) z tlakové láhve. Mezitím, než se vodíková elektroda vodíkem nasytí, naplníme solné můstky nasyceným roztokem  $\text{KNO}_3$ . Solný můstek přitom ponoříme oběma konci do



roztoku  $\text{KNO}_3$  a pomocí vodní vývěvy nasajeme roztok do můstku. Naplněný můstek uzavřeme hadičkou se zátkou.

- Do kádinky o obsahu  $50 \text{ cm}^3$  nalijeme  $25 \text{ cm}^3$   $0,01 \text{ M}$  roztoku  $\text{AgNO}_3$  a kádinku postavíme do plastové misky. Ag-elektrodu v případě potřeby pečlivě očistíme jemným smirkovým papírem, opláchneme destilovanou vodou, sušíme kouskem vaty a ponoříme do  $0,01 \text{ M}$  roztoku  $\text{AgNO}_3$  v kádince. Kádinku s vodíkovou elektrodou postavíme vedle kádinky s Ag-elektrodou a roztoky v obou kádinkách spojíme pomocí solného můstku, který je označen "Ag-H<sub>2</sub>". Po připojení elektrod k digitálnímu voltmetru s vysokým vstupním odporem změříme EMS článku:

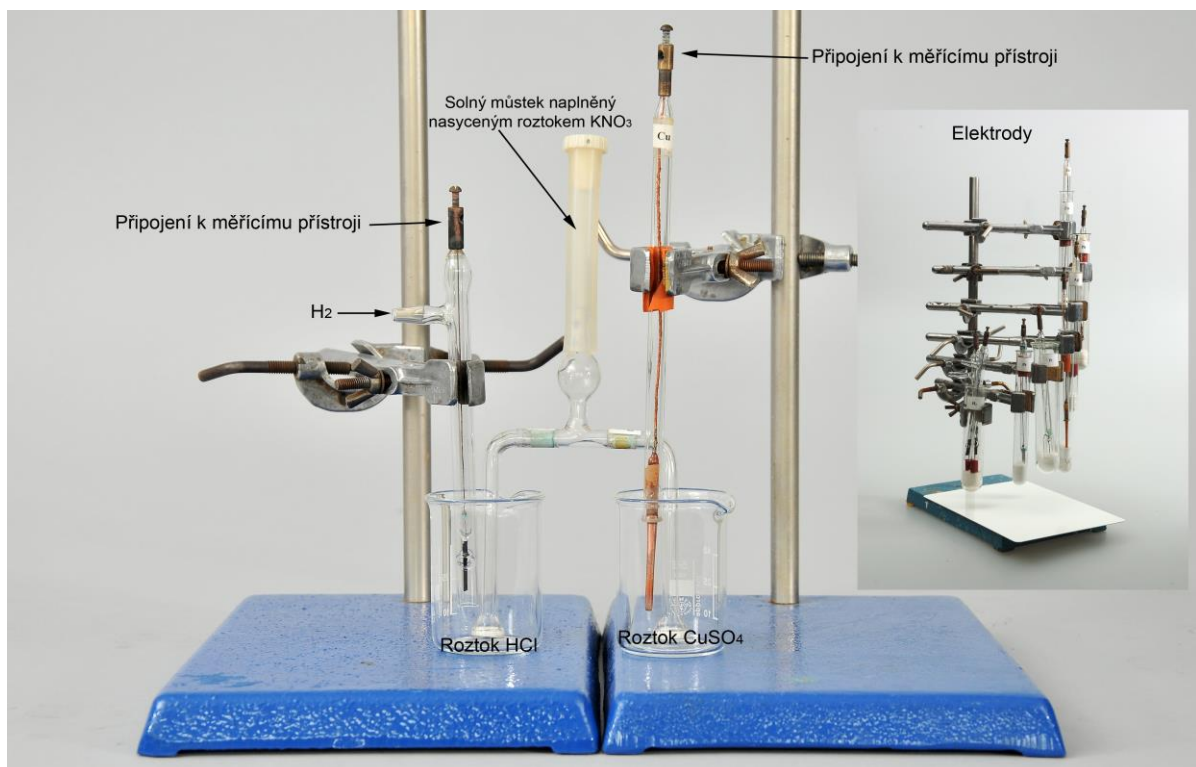


Tato EMS se přímo rovná  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$  (viz rovnice 3), neboť potenciál standardní vodíkové elektrody je podle konvence nulový.

- Obdobně postupujeme i při měření elektrodových potenciálů ostatních kovů. Pro spojení elektrolytu vodíkové elektrody s roztoky solí, v nichž jsou ponořeny další kovové elektrody, je nutné používat jen solné můstky s patřičným označením ("Cu-H<sub>2</sub>", "Pb-H<sub>2</sub>", "Zn-H<sub>2</sub>") a do roztoku v kádince s vodíkovou elektrodou vždy ponořit konec můstku označený "H<sub>2</sub>".

Výsledky měření i hodnoty  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , které vypočítáme z Nernstovy rovnice, uvedeme v tabulce.

Elektroda	$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ [V]	$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ [V] pro $c_{\text{Me}^{n+}} = 0,01 \text{ M}$	
		Teoretický	Experimentální
Ag/Ag <sup>+</sup>	0,799	0,681	
Cu/Cu <sup>2+</sup>	0,345		
Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0,120		
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,762		



## Aparatura pro měření elektrodových potenciálů

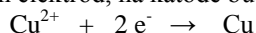
Obr. 3-20 Článek sestavený z kovové a standardní vodíkové elektrody se solným můstkem.

## ÚLOHA 12 URČENÍ RELATIVNÍ ATOMOVÉ HMOTNOSTI MĚDI ELEKTROCHEMICKÉ POKOVENÍ MOSAZNÉ ELEKTRODY MĚDI

### Úvod

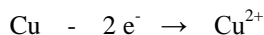
Roztoky elektrolytů vedou elektrický proud v důsledku disociace na elektricky nabitě ionty. Na rozdíl od kovů (vodiče první třídy), však náboj není přenášen elektrony, nýbrž ionty pohybujícími se v elektrickém poli (vodiče druhé třídy). Zavádíme-li do roztoku elektrolytu pomocí kovových elektrod stejnosměrný proud, putují kladně nabitě kationty k opačně nabitě katodě, kde přijímají přiváděné elektrony a jsou redukovány. Anionty naopak putují ke kladně nabitě anodě, které odevzdávají svůj záporný náboj a jsou tedy oxidovány. Oba procesy jsou navzájem spřaženy, to znamená, že v obou je vyměněn stejný počet elektronů. V souhrnu se tedy jedná o redoxní děj, který v roztoku elektrolytu vyvolává odpovídající chemické změny. Látky, jež jsou za daných podmínek schopny existence, např. redukcí kationtů vzniklé kovy, se potom vylučují na elektrodě, kde přijaly elektrony. Druhou možností je, že elektrolyzou, zejména anodickou oxidací, vytvářené specíe reagují dále s materiálem elektrody, rozpouštědlem anebo navzájem mezi sebou.

Budeme-li tedy elektrolyzovat vodný roztok  $\text{CuSO}_4$  okyselený kyselinou sírovou stejnosměrným proudem za použití měděných elektrod, na katodě bude probíhat redukční reakce



a na elektrodě se vyloučí povlak kovové mědi.

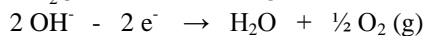
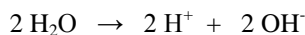
Pochody probíhající na anodě závisí hlavně na materiálu anody. Je-li anoda z mědi, nedochází za daných podmínek k oxidaci síranového aniontu, nýbrž kovové mědi, jejíž atomy jsou oxidovány na kationty měďnaté:



V důsledku toho se anoda postupně rozpouští a koncentrace  $\text{CuSO}_4$  v elektrolytu se v průběhu elektrolýzy nemění. V malé míře však měď přechází do roztoku také jako kation měďný, jenž je nestálý a ve vodném roztoku podléhá disproportionaci za tvorby  $\text{Cu}^{2+}$  a práškové mědi, která se vylučuje z elektrolytu a přechází do tzv. anodových kalů.



Je-li však anoda zhotovena z platiny, která je ušlechtlejším kovem nežli měď  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337\text{ V}$  oproti  $E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = +1,2\text{ V}$ , probíhají na anodě jiné reakce, jelikož oxidace aniontu  $\text{SO}_4^{2-}$  je velmi obtížná:



tedy sumárně  $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

Výsledkem elektrolýzy je tedy vývoj plynného kyslíku na anodě a postupný nárůst kyselosti elektrolytu. Proces elektrolýzy roztoku síranu měďnatého za použití měděných anod našel široké uplatnění v technice a využívá se při elektrochemické rafinaci surové mědi, galvanickém poměďování kovových předmětů a ke zhotovování kopií uměleckých a sbírkových předmětů pomocí galvanoplastiky.

Vedení elektrického proudu v elektrolytech a jeho souvislost s chemickými změnami probíhajícími na elektrodách studoval z kvantitativního hlediska M. Faraday, který v roce 1834 formuloval následující dva zákony elektrolýzy:

**1) Hmotnost prvku vyloučeného na katodě je přímo úměrná velikosti prošlého elektrického náboje.**

**2) Stejný elektrický náboj vyloučí chemicky ekvivalentní množství různých prvků.**

Oba zákony lze shrnout do jediného vztahu

$$m = \frac{A_r \cdot Q}{z \cdot F} \quad (1)$$

kde  $m$  značí teoretickou hmotnost prvku vyloučeného na katodě v [g]  
 $A_r$  molární hmotnost prvku [ $\text{g mol}^{-1}$ ]  
 $Q$  elektrický náboj prošlý elektrolytem [C]  
 $z$  počet směněných elektronů na 1 ion  
 $F$  Faradayovu konstantu [ $F = 96485\text{ C mol}^{-1}$ ]

Poněvadž náboj  $Q$  lze vyjádřit jako součin procházejícího proudu  $I$  v [A] a doby průchodu proudu  $t$  v [s], můžeme psát

$$m = \frac{A_r \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (2)$$

Známe-li tedy hmotnost vyloučeného kovu  $m$ , velikost proudu  $I$  a dobu  $t$ , můžeme rovněž určit hodnotu jeho relativní atomové hmotnosti  $A_r$ :

$$A_r = \frac{m \cdot z \cdot F}{I \cdot t} \quad (3)$$

V důsledku některých vedlejších procesů je efektivita elektrolýzy zpravidla snížena a množství látek přeměněných na elektrodách je nižší než by odpovídalo Faradayovým zákonům. Proto také skutečná hmotnost kovu  $m_{ex}$  vyloučeného na katodě je obvykle nižší než teoretická hmotnost  $m$  a pomocí vztahu

$$\eta = 100 \cdot \frac{m_{exp}}{m} \quad [\%] \quad (4)$$

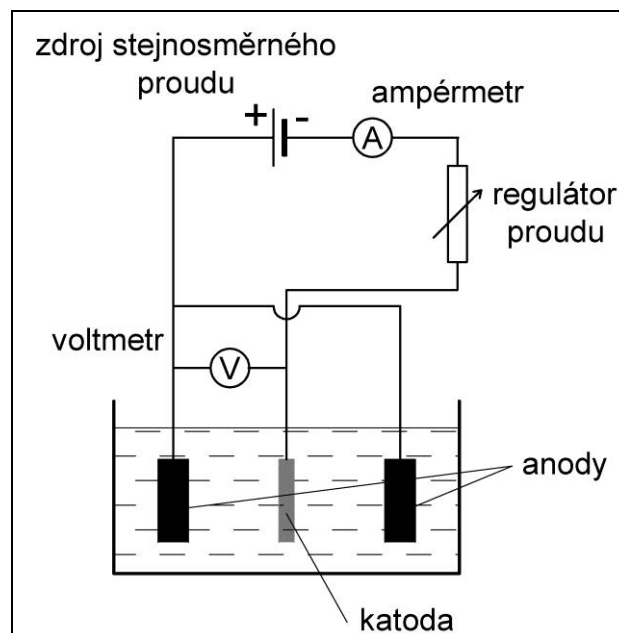
můžeme stanovit jeho katodový proudový výtěžek. Nižší proudový výtěžek je zpravidla důsledkem přeměny části elektrické energie na ohřev elektrolytu apod.

## Úkoly

1. Proved'te elektrolýzu roztoku  $\text{CuSO}_4$  s měděnými anodami a vážením zjistěte přírůstek hmotnosti  $m_{exp}$  mosazné katody.
2. Vypočtete molární hmotnost mědi s využitím Faradayova zákona.
3. Vypočtete teoretický výtěžek mědi  $m$  získané elektrolýzou a určete její katodový proudový výtěžek.

## Pracovní postup

- Elektrolyzátor pro ověření platnosti Faradayova zákona se skládá ze skleněné vany, rámu pro zavěšení elektrod, dvou Cu-anod a katody zhotovené z perforovaného mosazného plechu (Ms). Elektrody jsou již odmaštěny a jejich povrch je naleptán v 6 M kyselině dusičné. Obě anody zůstávají trvale ponořeny do elektrolytu, který tvoří 5 % roztok síranu měďnatého okyseleného kyselinou sírovou na  $\text{pH} = 1$ .



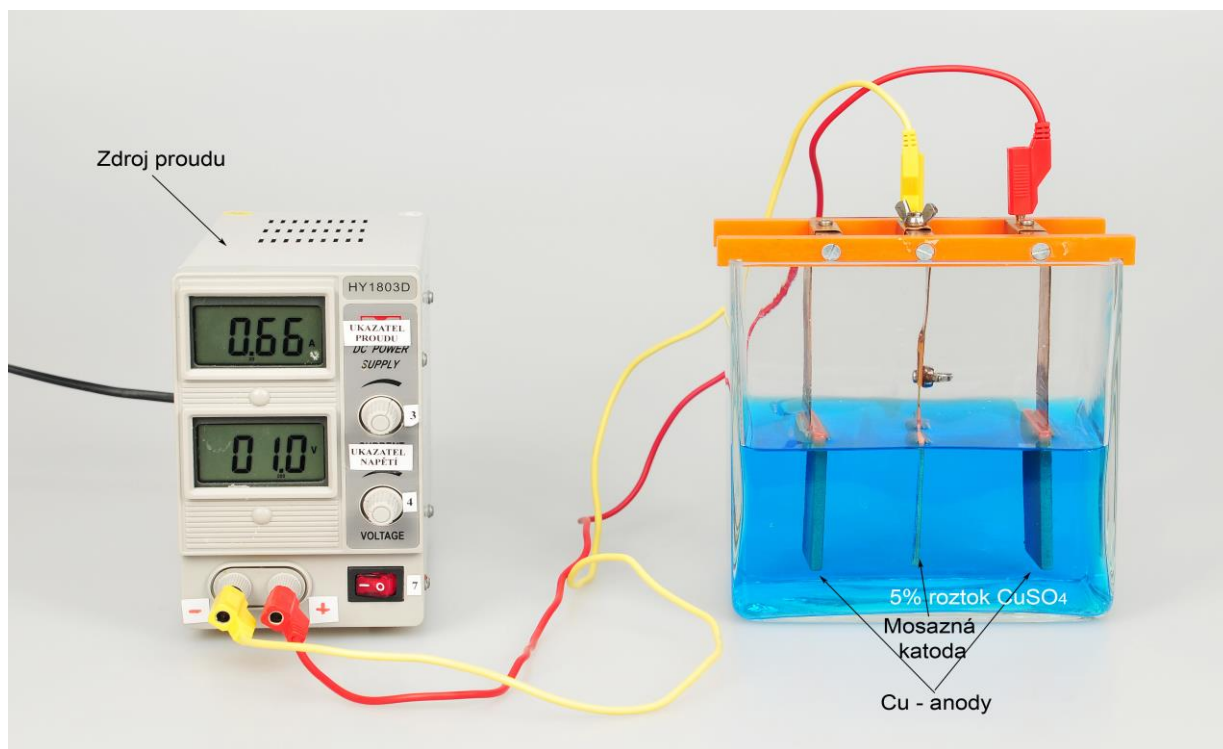
Obr 3-21 Schéma uspořádání elektrolyzátoru a jeho připojení k proudovému zdroji

- Před započítím experimentu odpojíme Ms-katodu od závěsu z Cu-plechu, zvážíme ji na analytických vahách a pomocí šroubku a křídlové matice ji opět připevníme k závěsu. Katodu poté zavěšíme na střední část rámu a zajistíme ji šroubkem s křídlovou hlavou.
- Zkontrolujeme množství elektrolytu a v případě potřeby ho doplníme zásobním roztokem tak, aby deskové anody byly ponořeny přibližně 5 mm pod hladinou. Červeným kabelem poté propojíme závěsy anod se zdírkou + zdroje stejnosměrného proudu a žlutý kabel připojíme k závěsu katody, ale zatím ho nepřipojíme ke zdroji. Proudový zdroj HY-1803 D zapojíme do sítě, zapneme hlavní vypínač 7 a otáčením regulačního knoflíku 3 proti směru pohybu hodinových ručiček ho nastavíme do krajní polohy. Otáčením knoflíku 4 v opačném směru nastavíme výstupní napětí na 1,2 V, žlutý kabel připojíme do zdíčky – a otáčením knoflíku 3 nastavíme proud v rozmezí 0,60 – 0,65 A. Stiskneme stopky a s přesností  $\pm 5$  s změříme dobu trvání elektrolýzy, kterou obvykle provádíme 30 minut. Hodnoty napětí a proudu průběžně zaznamenáváme v pětiminutových intervalech.
- Elektrolýzu ukončíme odpojením přívodních kabelů od zdroje proudu, z elektrolytu vyjmeme katodu se závěsem a důkladně ji opláchneme vodou a ethanolem. Poté oddělíme katodu od závěsu, opláchneme ji ponořením do čistého ethanolu a vysušíme v sušárně při 90 °C. Suchou katodu necháme zchladnout v exsikátoru a opět zvážíme. Z rozdílu jejich hmotností určíme množství vyloučené mědi  $m_{exp}$ . Katodu i se závěsem poté uložíme do plastové krabice a elektrolyzér zakryjeme plastovým víkem.

**Upozornění:** S katodou manipulujeme pouze v čistých pryžových rukavicích nebo pomocí pinzety a pečlivě chráníme její povrch před znečištěním!

## V y h o d n o c e n í

Ze zjištěného přírůstku hmotnosti mosazné katody  $m_{exp}$ , doby elektrolýzy  $t$  a velikosti procházejícího proudu  $I$  vypočtete molární hmotnost mědi. S využitím  $I$ ,  $t$  a tabelované  $A_r(\text{Cu})$  vypočtete teoretický výtěžek mědi  $m$  a porovnáním se zjištěným  $m_{exp}$  určete katodový proudový výtěžek elektrolýzy.



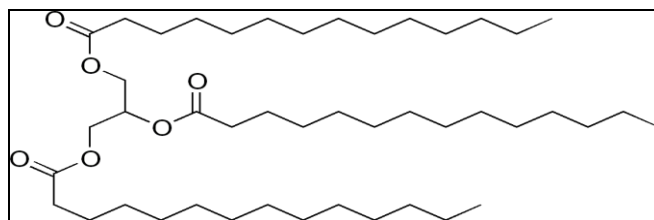
**Elektrolyzér a jeho připojení k proudovému zdroji**

Obr 3-22 Aparatura pro pokovení mosazné elektrody

## ÚLOHA 13 IZOLACE TRIMYRISTINU Z MUŠKÁTOVÉHO OŘÍŠKU

### Úvod

Muškatový oříšek obsahuje trimyristin, což je triglycerid kyseliny myristové. Z něj se dá extrahovat pomocí mnohých organických rozpouštědel. Trimyristin existuje ve třech polymorfních formách. Teploty tání se pohybuje v rozmezí 30 až 60 °C.



Obr. 3-23 Racionální vzorec trimyristinu

### Úkoly

1. Proveďte extrakci trimyristinu z muškátového oříšku.
2. Pozvolnou krystalizací izolujte trimyristin z acetonu.
3. Určete teplotu tání získaného vzorku trimyristinu.

### Pracovní postup

- Do baňky o obsahu **100 cm<sup>3</sup>** nasypeme **4, 0 g** mletého muškátového oříšku, přidáme **20 cm<sup>3</sup>** ethanolu, opatříme zpětným chladičem a 60 minut vaříme pod zpětným chladičem.
- Vyextrahovaný trimyristin oddělíme od ostatních pevných zbytků filtrací za sníženého tlaku (odsáváním). Filtraci provádíme na horké aparatuře, protože trimyristin z chladného ethanolu krystalizuje.
- Rozpouštědlo odpaříme na rotační vakuové odparce. Pevný zbytek, za horka pod chladičem, rozpustíme v **5 cm<sup>3</sup>** acetonu. Směs **nesmí vařit** a stěny baňky se **nesmí dotýkat** zahřívacího média.
- Roztok necháme pomalu ochladit na teplotu laboratoře a pak ho ponoříme do ledové tříště.
- Produkt odsajeme a sušíme při laboratorní teplotě.
- Zvážíme a stanovíme teplotu tání. Produkt odevzdáme vyučujícímu.
- Do závěru protokolu uvedeme vlastnosti trimyristinu, teplotu tání, praktický výtěžek v gramech a procentuální výtěžek z počáteční navážky muškátového oříšku, vyjdeme-li z předpokladu, že trimyristin je v muškátovém oříšku zastoupen 20-25%.

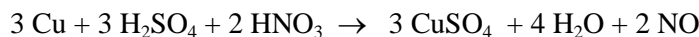
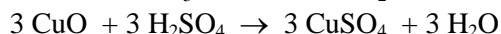
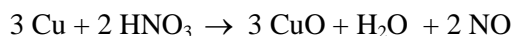
## ÚLOHA 14 PŘÍPRAVA MODRÉ SKALICE $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

### Úvod

Kovy se liší svou reaktivitou vůči ke kyselinám a lze je podle toho rozdělit do dvou skupin: na ušlechtilé a neušlechtilé. Příkladem neušlechtilého kovu je železo, které se snadno rozpouští ve zředěné  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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.



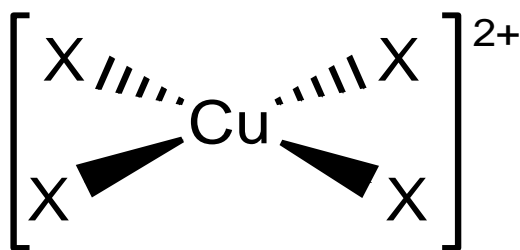
Tak zvanou modrou skalici čili pentahydrát síranu měďnatého,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , můžeme však připravit výhodněji rozpouštěním mědi ve směsi kyseliny sírové a dusičné.  $\text{HNO}_3$  zde slouží jako oxidační činidlo, ale vzniká sůl silnější kyseliny sírové:



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

### Vlastnosti



**Obr 3-24** 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  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [CAS 7758-99-8] tvoří průhledné modré krystaly, které na vzduchu zvolna větrají za vzniku trihydrátu. Zahříváním nad teplotu  $100^\circ\text{C}$  dochází k odštěpení 4 molekul vody, které koordinují  $\text{Cu}^{2+}$  v komplexním kationtu  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Bezvodý  $\text{CuSO}_4$  vzniká termickým rozkladem monohydrátu při teplotách nad  $250^\circ\text{C}$ . Zahříváním nad  $655^\circ\text{C}$  se potom  $\text{CuSO}_4$  rozkládá na  $\text{CuO}$  a  $\text{SO}_3$ . Ve vodě je modrá skalice dobře rozpustná.

## Úkoly

### 14 A

1. Vypočítejte potřebné množství ředěné kyseliny sírové (30 %) a koncentrované kyseliny dusičné 65% ( $\rho = 1,3913 \text{ g cm}^{-3}$ ) podle rovnice reakce pro navážku 10,00 g mědi. Při ředění  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vycházejte z 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,8355 \text{ g cm}^{-3}$ ). Množství  $\text{HNO}_3$  použijte zvětšené o 50 %.
2. Vypočítejte teoretický výtěžek této reakce pro navážku 10,00 gramů Cu.
3. Připravte skalici modrou a izolujte ji volnou krystalizací z vodného roztoku.
4. Zjistěte praktický výtěžek a uveďte procentuální výtěžek reakce.

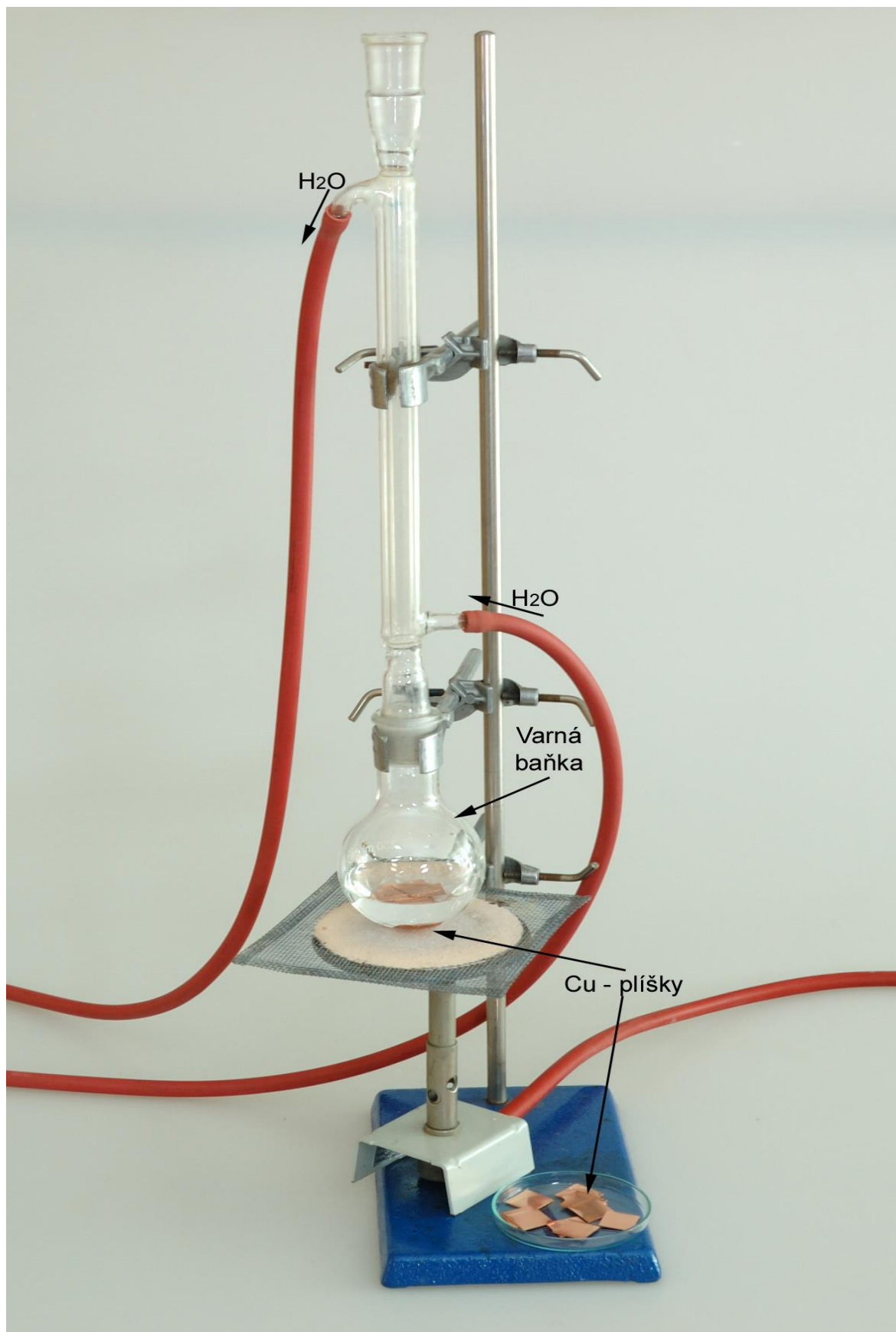
### 14 B

5. Chelatometricky určete čistotu  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

## A. Příprava $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

### Pracovní postup

- Sestavíme aparaturu podle obrázku 3-25.
- 10,00 g na drobné plíšky nastříhané mědi nasypeme do baňky o objemu  $250 \text{ cm}^3$ , přidáme vypočítané množství 30% roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a vypočítané množství koncentrované, 65%  $\text{HNO}_3$ , zvětšené o 50 procent.
- Obsah baňky mírně zahříváme pod zpětným chladičem v digestoři. Pokud se Cu přestane rozpouštět, přidáme do reakční směsi další  $1 \text{ cm}^3$  65%  $\text{HNO}_3$ .
- Jestliže po reakci zůstanou malé kousky nezreagované Cu, provedeme dekantaci horkého roztoku do kádinky. Nezreagované kousky Cu opláchneme vodou, osušíme a zvážíme. Pokud se z reakční směsi již vyloučil  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , je nutné ho před dekantací rozpustit přidáním potřebného množství vody.
- Roztok mírně zahustíme odpařením vody ke krystalizaci a poté ho ochladíme v ledové lázni na teplotu  $2-5 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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 rozložené v tenké vrstvě na filtračním papíru při laboratorní teplotě. Filtrát vylijeme do sběrné nádoby.
- Řádně vyschlý produkt zvážíme a uschováme pro analýzu.



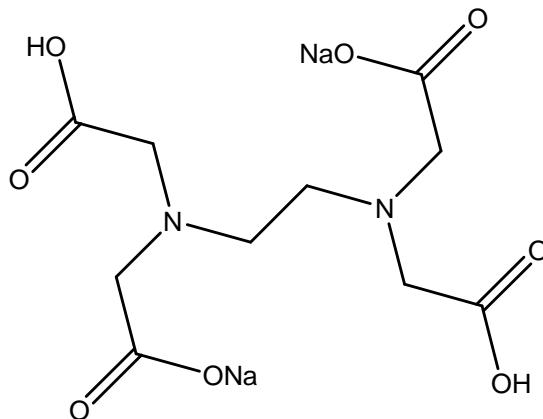
Obr 3-25 Aparatura pro přípravu skalice modré



## B. Analýza čistoty $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

### Úvod

Čistotu připraveného vzorku ve skalici modré zjistíme pomocí komplexotvorné titrace, kterou reprezentuje chelatometrie. Chelatometrie je odměrná analýza, při níž je odměrným činidlem roztok disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA) neboli Chelaton III (obr 1).

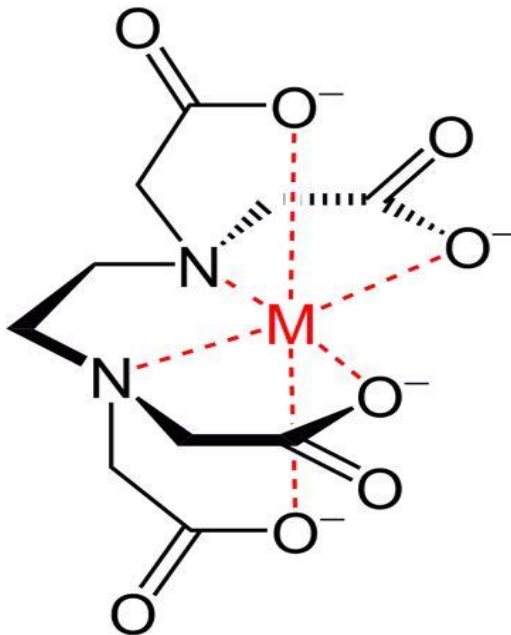


Obr 1 Strukturní vzorec Chelatonu III

U chelatometrie využíváme skutečnosti, že vícedonorový ligand odvozený od EDTA vytváří s kovovými ionty komplexní částice vždy v poměru 1:1, což značně zjednodušuje příslušné stechiometrické výpočty (obr 2).

Princip indikace bodu ekvivalence u chelatometrických titrací je založen na použití tzv. metalochromních indikátorů. Jedná se o látky, které tvoří se stanovovaným iontem kovu málo stabilní komplexy, které se přidávkem Chelatonu III rozpadají. Po vyvázání všech iontů kovu Chelatonem III se objeví zbarvení, odpovídající volné formě indikátoru.

Mezi metalochromní indikátory patří například murexid, což je amonná sůl kyseliny purpurové. Murexid, vzniká různými pochody z dusíkatých látek, příslušných do skupin kyseliny močové. Při stanovení mědi, při pH 8 až 9 dochází k barevnému přechodu ze žlutooranžové do červenofialové barvy.



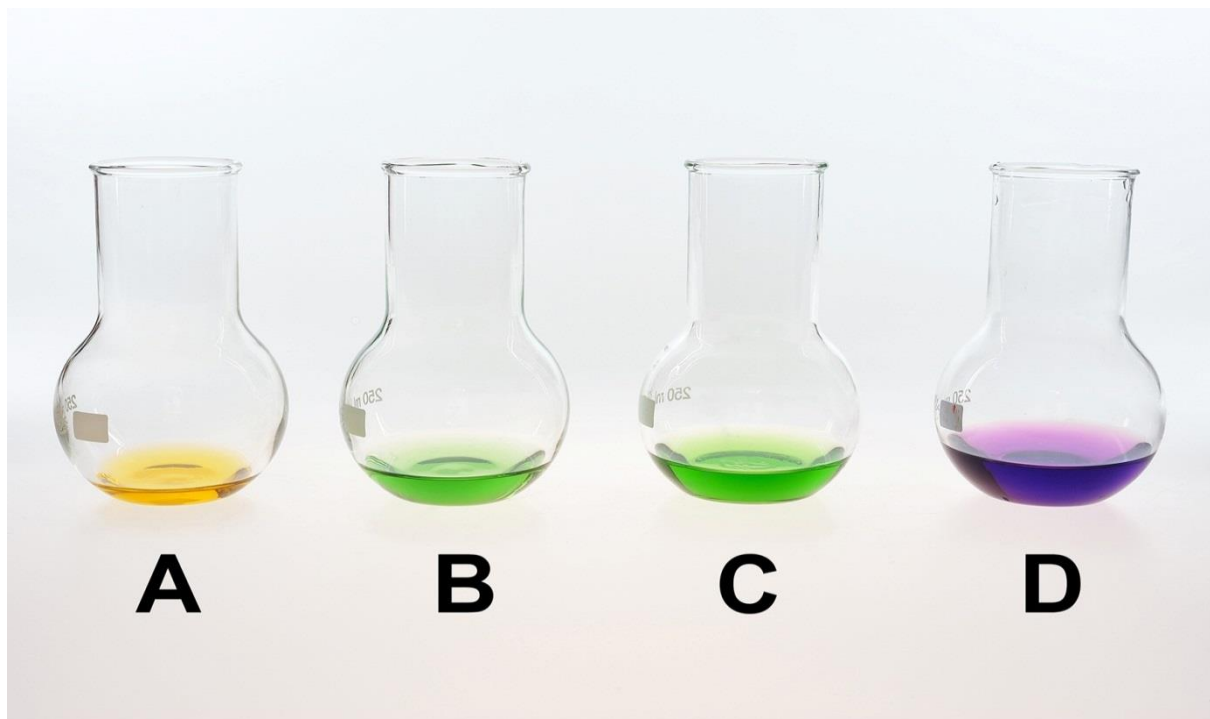
Obr 2 Struktura komplexu tvořeného iontem **M** a deprotonovanou EDTA.

**Úkoly**

1. Chelatometrickou titrací stanovte čistotu připraveného vzorku  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
2. Porovnejte teoretické a experimentálně zjištěné množství mědi ve vzorku  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Pracovní postup**

- Na analytických vahách navažte 0,9 – 1,0 g vašeho produktu – modré skalice  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – z minulého cvičení a navážku kvantitativně převed'te do odměrné baňky o objemu  $100 \text{ cm}^3$ .
- Po rozpuštění a důkladném promíchání napipetujte  $10 \text{ cm}^3$  do titrační baňky a pomocí stříčky opláchněte stěny titrační baňky.
- Špachtličkou přidejte pevný indikátor murexid (pouze pár zrníček do světle žlutooranžové barvy), 50 až 100 ml vody a řádně promíchejte až do rozpuštění indikátoru.
- Titrujte odměrným roztokem 0,025 molárním Chelatonem III do zeleného zbarvení. Při titraci bude docházet k barevným změnám roztoku od žluté přes červenofialovou až po jasně zelenou barvu.
- Asi  $3 \text{ cm}^3$  před očekávanou spotřebou Chelatonu III v bodě ekvivalence, přidejte po kapkách tolik zředěného amoniaku (1:1) až jasně zelená barva titrovaného roztoku přejde v černo-zelenou. Poté dotitrujte do zářivě fialové barvy.
- Titraci proved'te třikrát. Z průměrné spotřeby dopočítejte obsah mědi v roztoku modré skalice, porovnejte jej s teoretickým obsahem a vyjádřete čistotu preparátu v %.

**Obr 3 Barevné přechody při chelatometrické titraci**

- A. Roztok skalice s murexidem (*světle žlutooranžové barva*)
- B. Titrace Chelatonem III (*jasně zelená barva*)
- C. Přidání zředěného amoniaku (*přechod k tmavě zelené barvě*).
- D. Bod ekvivalence (*modrofialová barva roztoku*)

**Poznámka:** Barevné přechody se mohou lišit, podle množství přidaného indikátoru.

## ÚLOHA 15 PŘÍPRAVA HEXAHYDRÁTU SÍRANU AMONNO-ŽELEZNATÉHO, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·FeSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (MOHROVA SŮL)

### Úvod

Soli jsou důležitou skupinou sloučenin, pro něž je charakteristická krystalová struktura s pravidelným uspořádáním kationtů a aniontů, jejichž opačné náboje se vzájemně kompenzují, např. KCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> nebo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sůl však nemusí nutně obsahovat pouze jeden druh kationtu, případně aniontu. Jsou známy rovněž soli, v nichž je jeden druh aniontu kombinován se dvěma různými kationty (KMgCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaTl(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), nebo naopak, jeden kationt kompenzuje dva různé anionty (fluoroapatit Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). Takové sloučeniny označujeme jako **podvojně soli**. Dříve byly jejich vzorce často psány způsobem KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O či NaNO<sub>3</sub>·TiNO<sub>3</sub>. Podvojná sůl vzniká tehdy, jestliže z roztoku krystalují dvě soli v jednoduchém stechiometrickém poměru za tvorby krystalové struktury, jež je odlišná od struktury obou výchozích solí. Soli vícesytných kyselin, v nichž je náboj jednoho aniontu kompenzován dvěma různými kationty, např. LiNaSO<sub>4</sub> nebo KNaCO<sub>3</sub>, bývají někdy označovány jako **soli směsné**. Lze je považovat za zvláštní podskupinu solí podvojných. Mezi podvojně soli patří i hexahydrát síranu amonno-železnatého (Mohrova sůl), jejíž přípravě se budeme věnovat v této úloze. Název Mohrova sůl tato sloučenina obdržela na počest K. F. Mohra (1806–79), profesora farmacie na univerzitě v Bonnu, jenž ji uvedl do odměrné analýzy. Na rozdíl od zelené skalice, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, na vzduchu neztrácí krystalovou vodu ani nepodléhá samovolné oxidaci vzdušným kyslíkem. Proto Mohrova sůl slouží jako standardní redukční činidlo v odměrné analýze. V dnešní úloze této její vlastnosti využijeme a stanovíme čistotu získaného produktu manganometrickou titrací.

### Vlastnosti

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·FeSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O [CAS 7783-85-9] tvoří modrozelené krystaly, které jsou na vzduchu stálé a nevětrají. Zahřátím nad 100 °C ztrácí Mohrova sůl veškerou krystalovou vodu, která je ve skutečnosti vázána v oktaedrických hexaaquaželeznatých iontech [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>.

### Úkoly

#### 15 A

1. Připravte Mohrovu sůl společnou krystalizací ekvimolárních množství síranu amonného a síranu železnatého z vodného roztoku.
2. Vypočítejte teoretický předpokládaný výtěžek reakce a procentuální úspěšnost reakce.

#### 15 B

3. Zkontrolujte čistotu připraveného preparátu manganometrickou titrací.

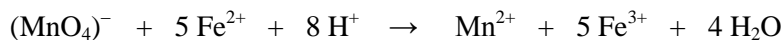
## A. Příprava Mohrovy soli

### Pracovní postup

- 20,0 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O rozpustíme ve 20 cm<sup>3</sup> vody zahřáté na 70 °C a okyselené 2 - 3 kapkami koncentrované kyseliny sirové. Do roztoku přidáme kousek Fe hobliny k redukci vzniklých iontů Fe<sup>3+</sup> na Fe<sup>2+</sup>.
- Ve druhé kádince rozpustíme ve 20 cm<sup>3</sup> vody okyselené 2 - 3 kapkami H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> potřebné množství (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a při teplotě 70 °C oba roztoky smícháme.
- Vizually zkontrolujeme čistotu roztoku, zda-li neobsahuje pevné nerozpustné částice. Pokud ano, provedeme dekantaci nebo filtraci za horka.
- Roztok (popřípadě filtrát) necháme krystalizovat při pozvolném chladnutí na laboratorní teplotu. Vyloučené krystaly Mohrovy soli odfiltrujeme na Büchnerově nálevce.
- Filtrát jímáme do čisté odsávací baňky a necháme ho v odkrytém kelímku volně krystalovat do příštího cvičení s malou hoblíčkou Fe jako druhou frakci.
- Krystaly na filtru postupně promyjeme 10 cm<sup>3</sup> ledové vody a 20 cm<sup>3</sup> ethylalkoholu a vysušíme je na vzduchu při laboratorní teplotě. Zvážíme a uschováme pro analýzu.
- Po týdnu zpracujeme druhou frakci a taktéž uschováme pro analýzu.

## B. Kontrola čistoty Mohrovy soli manganometrickou titrací

Titrace Mohrovy soli probíhá podle rovnice:



- Navážku soli spláchneme kvantitativně do odměrné baňky o objemu 100 cm<sup>3</sup> a po jejím rozpuštění doplníme baňku vodou po značku. Navážku Mohrovy soli na analýzu vážíme s přesností na **0,1 mg** a volíme ji tak velkou, aby při titraci 20 cm<sup>3</sup> připraveného roztoku soli se spotřeba titračního roztoku KMnO<sub>4</sub> pohybovala v rozmezí 15 – 20 cm<sup>3</sup>.
- Z připraveného roztoku odpipetujeme 20 cm<sup>3</sup> do titrační baňky, přidáme 100 cm<sup>3</sup> vody, 5 cm<sup>3</sup> koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 cm<sup>3</sup> přibližně 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a titrujeme 0,02 molárním roztokem KMnO<sub>4</sub> do trvale růžového zbarvení. K titraci použijeme automatickou byretu obr 3-26.
- Titraci opakujeme alespoň třikrát a z průměrné spotřeby 0,02 molárního roztoku KMnO<sub>4</sub> na titraci vypočítáme obsah (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·FeSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O v analyzovaném vzorku v hmotnostních procentech.
- Výsledky analýz uvedeme v protokolu do tabulky.

Navážka Mohrovy soli (g)	Faktor 0,02 mol dm <sup>-3</sup> KMnO <sub>4</sub>	Spotřeba 0,02 mol dm <sup>-3</sup> KMnO <sub>4</sub> (cm <sup>3</sup> )				Čistota Mohrovy soli (%)
		1	2	3	průměr	

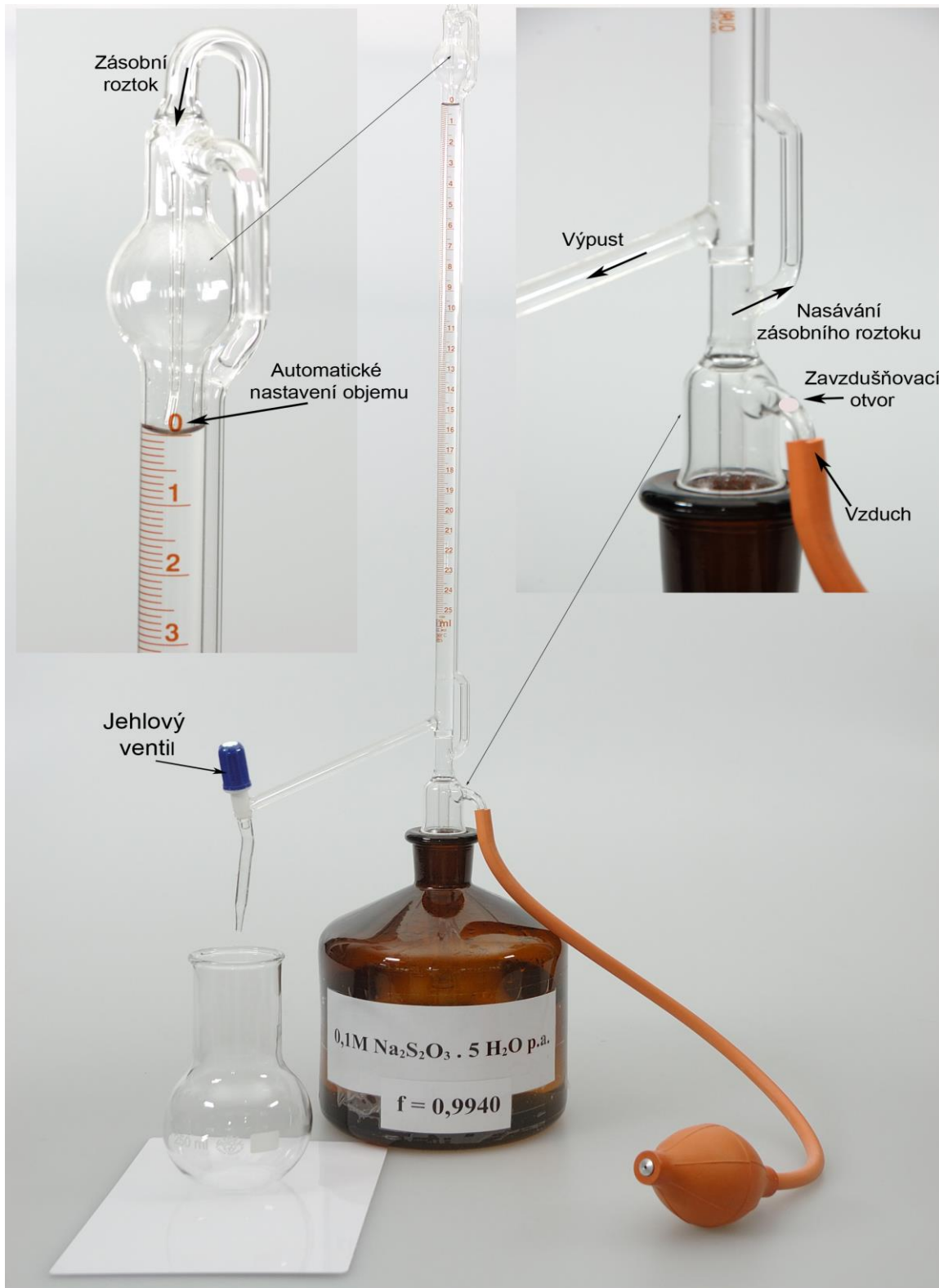
### Komentář

Podvojně soli musíme důsledně odlišovat od solí izomorfně krystalizujících a solí s komplexními ionty. O izomorfii a tvorbě směsných krystalů hovoříme tehdy, jestliže dvě různé soli s analogickou krystalovou mřížkou krystalují z roztoku v poměru, jenž je v určitém intervalu proměnný (zřídka libovolný), a krystalová struktura zůstává stejná, s výjimkou mírně se měnících mřížkových parametrů. Ke vzniku tzv. **směsných krystalů** dochází při krystalizaci solí, které mají blízké mřížkové parametry a iontové poloměry, např. u párů KCl/KBr, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> nebo KClO<sub>4</sub>/KMnO<sub>4</sub>. Naproti tomu, soli s komplexními ionty svým složením formálně mohou připomínat podvojně soli a také vždy mají krystalovou strukturu odlišnou od struktury výchozích látek, avšak při tvorbě roztoku disociují odlišným způsobem. Při psaní vzorců to vystihujeme umístěním komplexní částice do hranaté závorky, např. K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Při rozpouštění ve vodě poskytuje tato sloučenina anion [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> a proto o ní nemůžeme mluvit jako o podvojně soli 4KCN·Fe(CN)<sub>2</sub>.

Při titraci Mohrovy soli roztokem manganistanu draselného, vzniklé Fe<sup>3+</sup> ionty se maskují kyselinou fosforečnou jako bezbarvé komplexy [Fe(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> a [Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>.

### Otázky

1. Nakreslete elektronové strukturální vzorce NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NMe<sub>4</sub><sup>+</sup>.
2. Proč se k titrovanému roztoku Mohrovy soli přidává H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>?
3. Jakou jinou metodou by se dal stanovit ekvivalenční bod při manganometrické titraci?
4. Vysvětlete, jaký má vliv pH na průběh reakce probíhající při manganometrickém stanovení Mohrovy soli?
5. Popište rovnici chemickou reakci mezi KMnO<sub>4</sub> a Fe<sup>2+</sup> v neutrálním roztoku.
6. Popište rovnici chemickou reakci mezi KMnO<sub>4</sub> a Fe<sup>2+</sup> v bazickém roztoku.
7. Jaké jsou důvody využití Mohrovy soli jako standardu v oxidačně - redukčních stanoveních.



## Automatická byreta dle Pelleta s výpustným ventilem

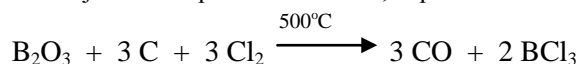
Obr 3-26 Ukázka automatické byrety, kterou použijeme jako zásobník 0,02 molárního odměrného roztoku  $\text{KMnO}_4$

## ÚLOHA 16 PŘÍPRAVA JODIDU CÍNIČITÉHO, SnI<sub>4</sub>

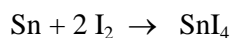
### Úvod

Syntéza binárních halogenidů přímou reakcí mezi prvkem a halogenem představuje velmi obecnou a široce využívanou preparativní metodu, vhodnou zejména k přípravě halogenidů prvků ve vyšších oxidačních stavech. Přípravují se tak jak halogenidy nepřechodných prvků, např. chloridy BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, tak i prvků přechodných, např. VCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>5</sub>, MoCl<sub>5</sub> a WCl<sub>6</sub>.

Při průmyslové výrobě se však v řadě případů nevychází z již izolovaného čistého prvku, nýbrž se halogenuje prvek vznikající *in situ* při redukcí oxidu, např.:



Jednou z možných metod přípravy SnI<sub>4</sub> je přímá reakce prvku s příslušným halogenem. SnI<sub>4</sub> vzniká reakcí Sn s I<sub>2</sub> v nevodném prostředí:



Přímá reakce mezi kovovým cínem a elementárním jodem probíhá více, či méně prudce (v závislosti na stupni disperze obou komponent) již po mírném zahřátí na 50-115 °C. Zpravidla však heterogenost reakční směsi vede pouze k neúplné reakci a SnI<sub>4</sub> je nutno izolovat vakuovou sublimací. Aby sublimát nebyl znečištěn jodem, používáme cca 20 % nadbytek Sn. Za těchto podmínek případně vzniklý SnI<sub>2</sub> je mnohem méně těkavý než SnI<sub>4</sub> a proto při sublimaci obě látky snadno oddělíme.

Z uvedených důvodů obvykle volíme modifikovaný postup, při němž granulovaný cín postupně reaguje s jodem při refluxu s roztokem jodu v organickém rozpouštědle. Utvořený SnI<sub>4</sub> je za horka dobře rozpustný, takže povrch kovového cínu zůstává stále čistý, vystaven dalšímu působení jodu. Rovněž izolace produktu je snadná - získáme jej krystalizací z ochlazeného filtrátu (viz. návod). Poněvadž v návodu uvedená množství reaktantů odpovídají molárnímu poměru Sn : I = 1 : 4,07, je přebytek jodu tak nízký, že prakticky všechen zůstane v roztoku. Vykrytalovaný SnI<sub>4</sub> bude mít pouze na povrchu okludovaný I<sub>2</sub>, jenž je možno odstranit buď opakovanou rekrystalizací z CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub> či z C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> nebo zahřátím ve vakuu, po němž může následovat vakuová sublimace SnI<sub>4</sub>. Z porovnání závislosti tenze par SnI<sub>4</sub> a I<sub>2</sub> na teplotě vyplývá, že okludovaný jod lze ve vakuu odsublikovat již při cca 20 - 40 °C, kdežto pro dostatečně rychlou sublimaci SnI<sub>4</sub> bude vhodná teplota nejméně 130 °C.

Tabulka 3-4 Závislost tenze par SnI<sub>4</sub> na teplotě

SnI <sub>4</sub>	t [°C]	92,3	120,0	130,5	140,5	161,0
	p [torr]	0,113	0,614	1,197	2,030	4,967

Tabulka 3-5 Závislost tenze par I<sub>2</sub> na teplotě

I <sub>2</sub>	t [°C]	30	40	50
	p [torr]	0,469	1,025	2,154

### Vlastnosti

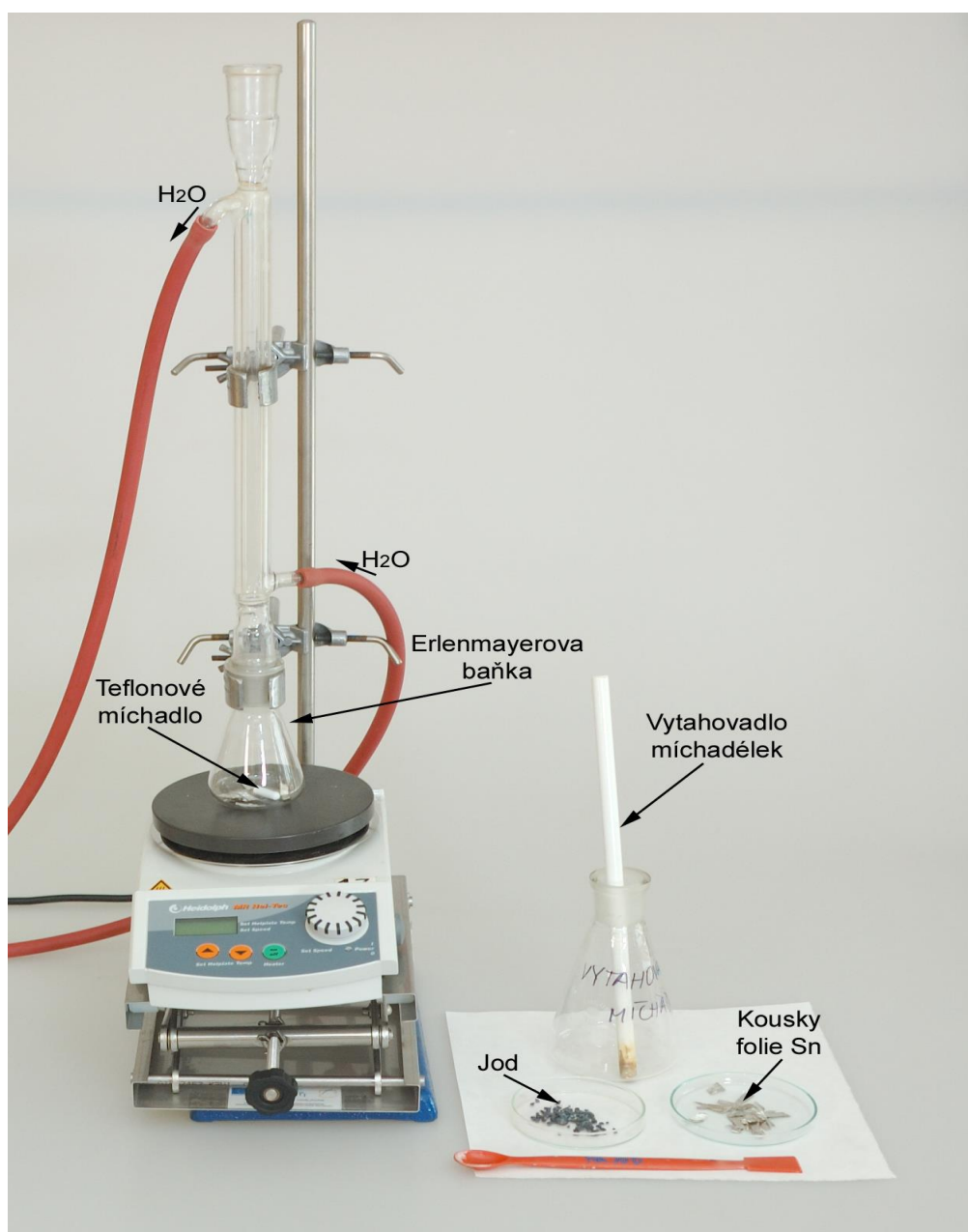
SnI<sub>4</sub> [CAS 7790-47-8] tvoří oranžové krystaly, které tají při 144 °C a vzniklá kapalina vře při 348 °C. Vodou se hydrolyzuje, dobře je rozpustný v nepolárních rozpouštědlech.

### Úkoly

1. Proveďte reakci mezi kovovým cínem a elementárním jodem v nevodném prostředí toluenu.
2. Vzniklý produkt přečistěte vakuovou sublimací.
3. Stanovte teplotu tání surového i přečistěného SnI<sub>4</sub> v zatavené kapiláře a porovnejte s tabelovanou hodnotou čistého SnI<sub>4</sub>.
4. Vypočítejte teoretický výtěžek reakce a porovnejte ho s praktickým výtěžkem surového SnI<sub>4</sub>.

## Pracovní postup

- Zkontrolujeme všechny části aparatury, zda jsou zcela suché. Sestavíme aparaturu podle obrázku 3-27.
- 2,30 g nastříhaných kousků cínové folie spolu s 10,00 g  $I_2$  (navážíme do skleněné kádinky) nasypeme do zábrusové Erlenmayerovy baňky o obsahu 100 cm<sup>3</sup> NZ 29/32 a přidáme teflonové míchadélko. Přilijeme 50 cm<sup>3</sup> toluenu a směs zahříváme elektromagnetickou míchačkou pod zpětným chladičem k varu tak dlouho, dokud se v chladiči kondenzují páry  $I_2$ .
- Asi po 2 hodinách přidáme 0,25 g Sn a zahříváme za míchání dalších 15 minut.
- Ještě teplý roztok zfiltrujeme přes skládaný filtr a filtrát, který jímáme do suché 100ml kádinky, vychladíme v ledové lázni na teplotu 0 - 2 °C. Vyloučené krystaly  $SnI_4$  odfiltrujeme na malé Büchnerově nálevce, a pak několik minut prosáváme krystaly na nálevce vzduchem.
- $SnI_4$  vysypeme na kousek filtračního papíru na misce a v digestoři z něho necháme vytékat poslední zbytky toluenu.
- Stanovíme bod tání v zatavené kapiláře na bodotávku.
- Přečistíme  $SnI_4$  vakuovou sublimací a opět v zatavené kapiláře stanovíme bod tání



Obr 3-27 Aparatura pro přípravu jodidu cíničitého

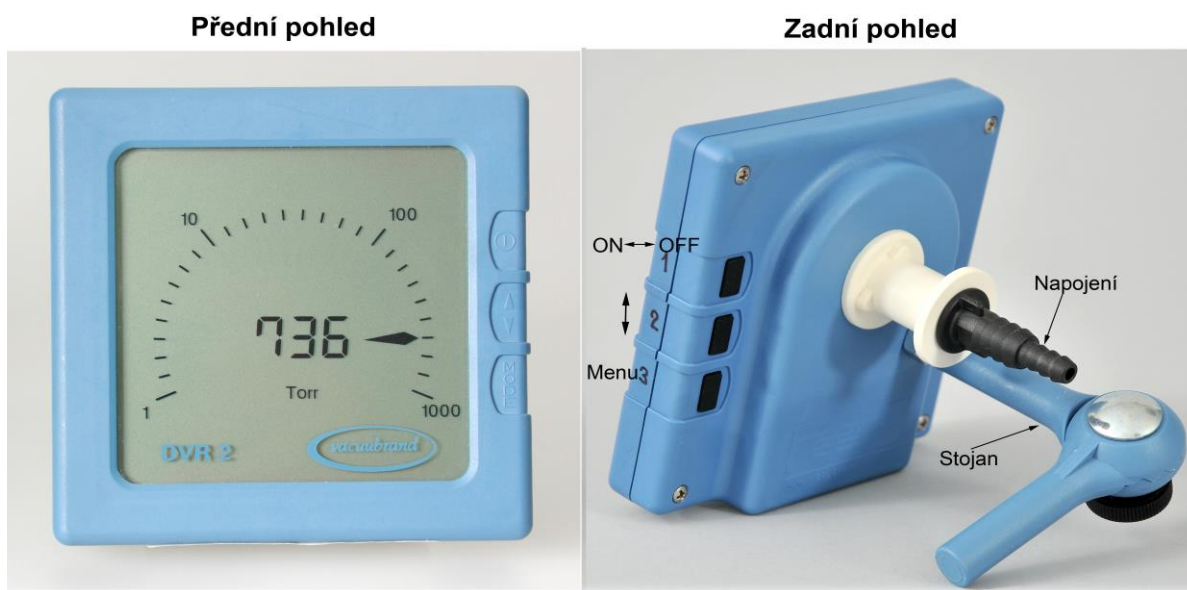
## Vakuová sublimace SnI<sub>4</sub>

### Pracovní postup

- Sestavte aparaturu podle obrázku 3-29.
- Do baňky sublimačního aparátu nasypete asi 2 g surového SnI<sub>4</sub>.
- Zábrus chladicího prstu lehce namažte silikonovým tukem a prst zasuňte do zábrusu sublimační baňky. K prstu připojte hadice pro přívod a odtok chladicí vody, kterou nechte prstem protékat v mírném proudu.
- Sublimační baňku ponořte do olejové lázně, kterou míchejte a vyhřívejte elektromagnetickou míchačkou postupně až na 130 °C. Nastavení a regulaci teploty provádějte pomocí vnějšího ukazatele teploty.
- Sublimační aparaturu spojte hadicí s membránovou vývěvou Vaccubrand PC 3001 VARIO nebo s olejovou vývěvou přes vymrazovačku chlazenou kapalným N<sub>2</sub>, vývěvu zapněte a nastavte požadovaný tlak 1 Torr v režimu „Pump down“. Použijete-li olejovou vývěvu, sledujte tlak v aparatuře vakuometrem DVR 2 (obr 3-28)
- Pozorujte, jak se v průběhu sublimace na chladicím prstu usazují oranžové krystalky SnI<sub>4</sub> a po přesublimování (cca 90 % preparátu) sublimaci ukončete.
- Vypněte ohřev olejové lázně, oddalte olejovou lázeň od sublimačního prstu a nechte olej odkapat a zchladnout. Stisknutím (> 5 sec) tlačítka *Vent* zavzdušněte sublimační aparaturu i vývěvu. Pro zavzdušnění, v případě olejové vývěvy, použijte zavzdušňovací ventil. Uzavřete přívod vody do chladicího prstu.
- Z aparatury opatrně vyjměte chladicí prst se sublimátem a velmi malé množství (≤ 1 mg) **SnI<sub>4</sub>** odeberte do kapiláry pro určení teploty tání. Zbylý sublimát seškrabte na list hladkého křídového papíru a přesypte do označené prachovnice.
- Jádro i plášť zábrusu sublimační aparatury očistěte ubrouskem od zábrusového tuku, do určené nádoby vysypte nepřesublimovaný zbytek a baňku vypláchněte ethanolem, v němž je SnI<sub>4</sub> dobře rozpustný. Poté vše vymyjte vodou a dejte vysušit do sušárny vyhřáté na 110 °C.

### Poznámka

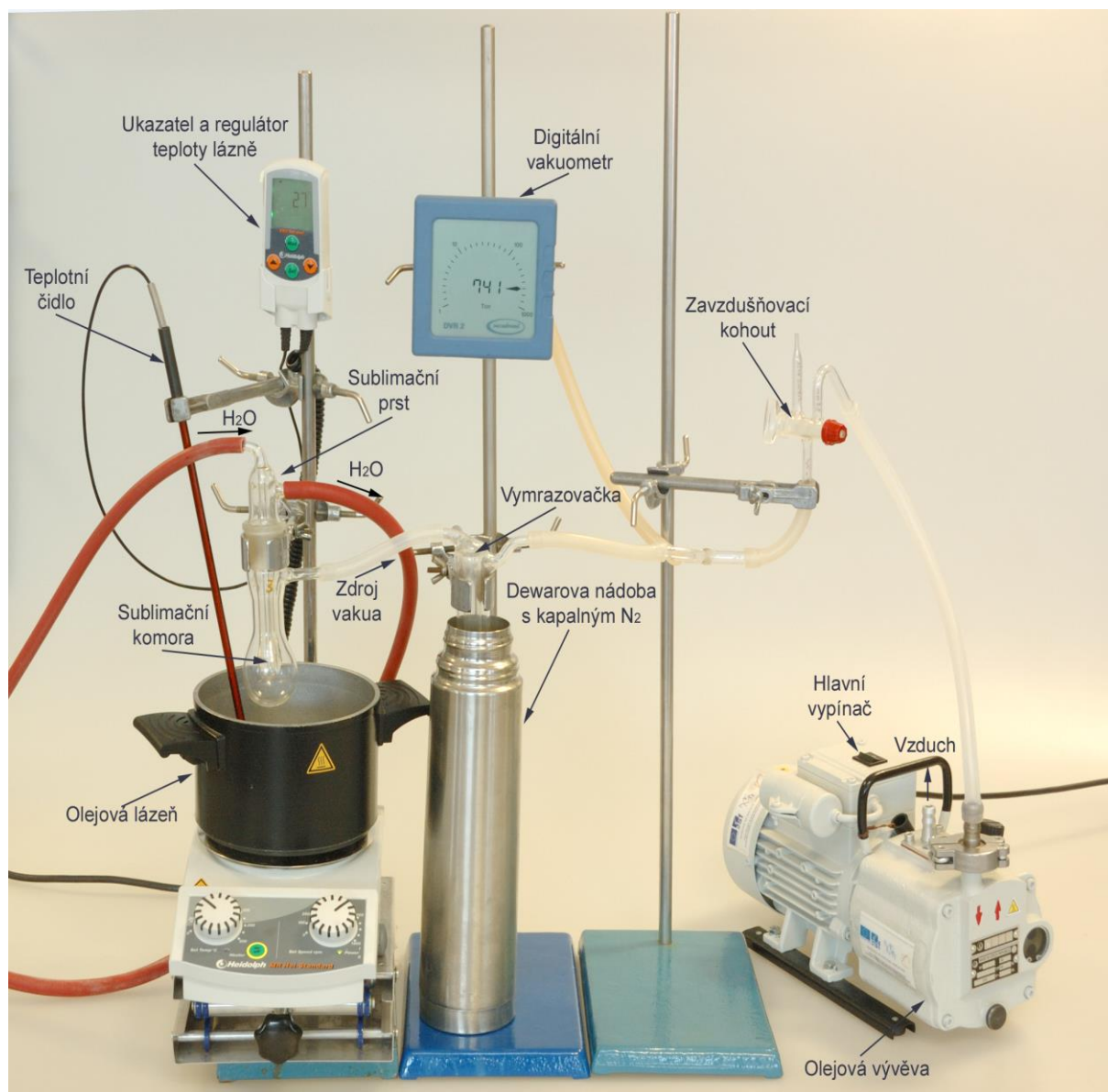
1. Při stahování hadic ze sublimačního prstu se nesmí voda dostat na zábrus sublimační komůrky a do olejové lázně. Proto hadice sundávejte mimo sublimační aparaturu.
2. Laboratorní sklo i filtrační papír používaný při syntéze SnI<sub>4</sub> musí být **suché**. Použité sklo vymyjte malým množstvím ethylalkoholu a teprve potom vodou. Zabráňte tak znečištění povrchu skla nerozpustnými produkty hydrolyzy SnI<sub>4</sub>.



**Vakuometr Vaccubrand DVR 2**

Obr 3-28 Vakuometr Vaccubrand DVR 2



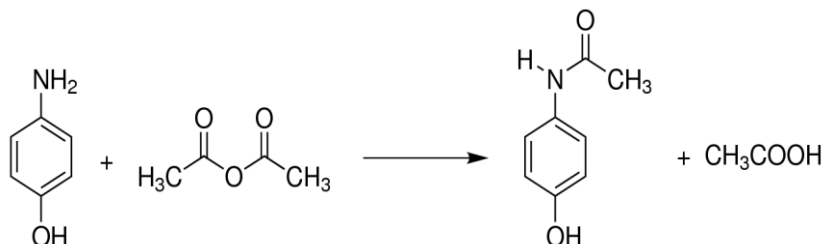


Obr 3-29 Vakuová sublimace - aparatura pro čištění surového SnI<sub>4</sub>.

## ÚLOHA 17 PŘÍPRAVA *N*-(4-HYDROXYFENYL)ACETAMIDU (PARACETAMOLU)

### Úvod

*N*-(4-Hydroxyfenyl)acetamid, známý pod názvem paracetamol, je účinná látka mnoha léků, jako je např. tabletový **Paralen**, práškový ve vodě rozpustný **Coldrex** a mnoho dalších. Paracetamol se řadí mezi látky ze skupiny NSPZL neboli NeSteroidní ProtiZánětlivé Látky, nicméně nejvýrazněji se projevuje jeho účinek antipyretický (snížení teploty). Lze ho snadno připravit reakcí acetanhydridu (nebo jiného acetylačního činidla) se 4-aminofenolem.



### Úkoly:

1. Připravte surový paracetamol.
2. Proveďte rekrystalizaci připraveného produktu ve vodě.
3. Zjistěte teplotu tání čistého produktu a porovnejte ji s tabelovanou hodnotou teploty tání paracetamolu.
4. Ověřte identitu produktu pomocí tenkovrstvé chromatografie (TLC). Porovnejte retenční faktory standardu a produktu.

### Fyzikálně chemické vlastnosti:

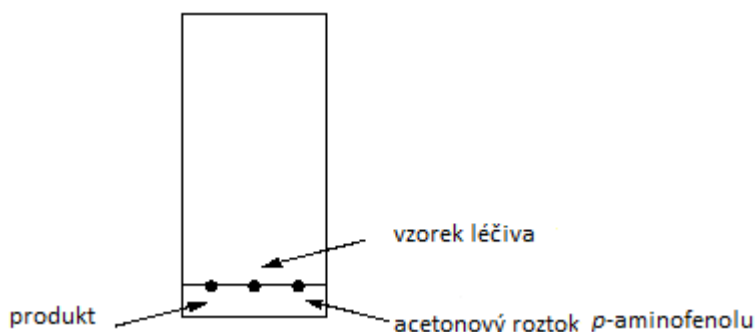
	Vzorec (sumární)	Fyzikální vlastnosti			Navážky/výtěžky		
		$M_r$	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]	$\rho^{20}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$m$ [g]	$V$ [cm <sup>3</sup> ]
<i>p</i> -aminofenol							
acetanhydrid							
ethyl-acetát							
aceton							
paracetamol							

### Pracovní postup

- V Erlenmeyerově baňce o objemu 100 cm<sup>3</sup> suspendujeme **10,9 g** *p*-aminofenolu v **20 cm<sup>3</sup>** destilované vody, do baňky vložíme magnetické míchadlo, baňku postavíme na elektromagnetickou míchačku.
- Za intenzivního míchání suspenze přidáme po kapkách **11 cm<sup>3</sup>** acetanhydridu. Po rozpuštění *p*-aminofenolu směs ještě asi **10 minut** mícháme.
- Baňku ponoříme do studené vody. Vzniklé nahnědlé krystaly odsajeme na Büchnerově nálevce a promyjeme malým množstvím ledové vody.
- Surový produkt rekrystalizujeme v kulaté baňce o objemu 250 cm<sup>3</sup> pod chladičem asi ve **100 - 150 cm<sup>3</sup>** 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, krátce povaříme a suspenzi za horka přefiltrujeme pomocí nahřáté, žebrované nálevky.
- Filtrát ochladíme v ledové lázni, vzniklé krystaly odsajeme na Büchnerově nálevce, promyjeme malým množstvím studené vody a necháme sušit ve vyhřívané sušárně na chemické produkty.
- Stanovíme teplotu tání čistého produktu.
- Identitu produktu potvrdíme pomocí tenkovrstvé chromatografie s využitím ethyl-acetátu jako mobilní fáze.

## Analýza produktu pomocí TLC

- V třecí misce rozdrtíme několik tablet léčiva, které obsahuje paracetamol jako aktivní látku (Paralen, Panadol). Směs v kádince důkladně promícháme s malým množstvím acetonu, směs přefiltrujeme a filtrát použijeme k další analýze. Poznámka: vzorek standardu bude již připraven.
- V mikrozkuhavce rozpustíme několik krystalů připraveného paracetamolu v asi 1 cm<sup>3</sup> acetonu.
- Stejně tak připravíme acetonový roztok *p*-aminofenolu.
- Na start chromatogramu nanese pomocí skleněné kapiláry vzorek léčiva (standard), acetonové roztoky produktu a *p*-aminofenolu, jak je uvedeno na obrázku.



- Chromatografickou destičku (silufol) necháme vyvíjet v komůrce obsahující ethyl-acetát jako mobilní fázi.
- V okamžiku, kdy se přiblíží její čelo asi na 0,5 cm od horního okraje, destičku vyjmeme a tužkou okamžitě označíme pozici čela. Skvrny detekujeme pod UV lampou. Vypočítáme retenční faktory nanesených vzorků.
- Chromatogram nalepíme do laboratorního deníku.



Obr 3-30 Umístění chromatografické destičky ve vyvíjecí komůrce

### Doplňující otázky:

1. Navrhněte přípravu 4-aminofenolu z fenolu.
2. Zdůvodněte, proč při rekrystalizaci látky z vody budeme jako adsorbent používat aktivní uhlí a jaký adsorbent bychom použili, pokud bychom látku rekrystalizovali z tetrachlormethanu nebo toluenu.

## Krystalizace (rekrystalizace)

Krystalizace je jednou z nejdokonalejších čistících operací pro organické látky. Je to pochod vylučování pevné fáze (krystalů) z taveniny nebo z roztoku. V organické chemii máme pod tímto pojmem skoro vždy na mysli vylučování pevné fáze z roztoku. Je samozřejmé, že krystalizací můžeme čistit pouze látky pevné. Vzhledem k tomu, že bod tání je výborné měřítko čistoty organické látky, jsou krystalizace a následné stanovení bodu tání dva nerozlučně spjaté procesy. Zatímco například destilací není možné oddělit od sebe látky o

přibližně stejném bodu varu, krystalizací je možné rozdělit látky o stejném bodu tání, dokonce i podobné rozpustnosti. Další velkou výhodou krystalizace, oproti destilaci, je možnost dokonalého vyčištění látek i ve velmi malých množstvích (miligramy). Odpovídající množství kapalin je sice možné předestilovat, ale nikoli účinným způsobem vyčistit.

Krystalizace organické látky většinou spočívá v jejím rozpuštění ve vhodném rozpouštědle, následném vyčištění získaného roztoku a opětovém vyloučení pevné látky z roztoku ochlazením, zahuštěním, případně jiným způsobem. Vyloučená krystalická látka se potom filtruje a promývá.

Aby látka mohla krystalovat, z roztoku je nutné:

- aby byla porušena fázová rovnováha dané soustavy, jinak řečeno roztok, ze kterého látka krystaluje musí být přesycen.
- aby vznikla krystalizační centra, která potom narůstají v krystaly.

Vlastní pochod krystalizace tedy spočívá v tvorbě krystalizačních center a následném růstu krystalů na vytvořených krystalizačních centrech. Krystalizační centra se začínají tvořit tehdy, ochladí-li se roztok pevné látky na teplotu nižší než je mez nenasycenosti. Tvorba krystalizačních center je závislá na intenzitě chlazení, rychlosti a způsobu míchání, na teplotě, na vlastnostech látky a také na nečistotách obsažených v roztoku. Vznik velkého množství krystalizačních center je podporován rychlým ochlazením, energickým mícháním a malou molekulovou hmotností rozpuštěné látky. Počet vzniklých krystalizačních center se projeví na velikosti a tvaru krystalů. Vznikne-li malý počet krystalizačních center, tvoří se velké krystaly s dobře vyvinutými plochami, naopak vznikne-li velký počet krystalizačních center, získáme malé krystalky se špatně vyvinutými plochami. Aby růst krystalizačních center na krystaly mohl probíhat, musí k jejich povrchu neustále proudit rozpuštěná pevná látka. V nemíchaném prostředí se toto děje difuzí, mícháním se proces podstatně urychlí.

Pro zdárný výsledek krystalizace má zásadní význam správná volba rozpouštědla. Platí stará klasická zásada *Similia similibus solvuntur*, jinak řečeno, každá látka se nejlépe rozpouští v rozpouštědlech, která jsou jí chemicky nejpříbuznější. To ale neznamená, že z takových rozpouštědel bude daná látka dobře krystalovat. Rozpouštědlo vhodné na krystalizaci musí splňovat některé obecné požadavky:

1. Nesmí s čistou látkou chemicky reagovat.
2. Musí mít značný rozdíl ve schopnosti rozpouštět čistou látku za různých teplot.
3. Musí podstatně lépe rozpouštět čistou látku, než nečistoty v ní obsažené.
4. Čištěná látka z něho musí dobře krystalovat.
5. Musí se dát z povrchu krystalů snadno odstranit.

Po předběžném výběru rozpouštědla je vhodné provést ještě krystalizační zkoušku, která potvrdí správnost volby. Tato zkouška spočívá v tom, že se k malému množství látky (asi **0,1 g**) ve zkumavce přidá asi **1 cm<sup>3</sup>** rozpouštědla a zahřeje se k varu. Jestliže se látka rozpustí a po ochlazení snadno a rychle krystaluje, je zvolené rozpouštědlo vhodné.

Po výběru vhodného rozpouštědla přistoupíme k přípravě roztoku. K přípravě roztoku používáme nejčastěji Erlenmayerových nebo varných baněk. Kádinky se používají zřídka, jen například při rekrystalizaci z vody. Jejich použití je však méně vhodné.

### **Praktické provedení rekrystalizace**

Krystalovaná látka se vnese do baňky (pomocí násypky), přidá se nedostatečné množství rozpouštědla a pod zpětným chladičem se směs zahřeje k varu. Za stálého varu a občasného protřepávání pak přidáme přes zpětný chladič tolik rozpouštědla, aby se za varu krystalovaná látka právě rozpustila. Přitom se nesmíme nechat zmást nečistotami, které jsou v uvedeném rozpouštědle mnohem méně rozpustné. Dalším malým přídatkem rozpouštědla připravíme horký, ne zcela nasycený roztok, protože práce s roztokem nasyceným je nepříjemná a tento roztok má tendenci krystalovat při sebemenším ochlazení (například při filtraci). Připravený roztok bývá často znečištěn mechanickými nečistotami a většinou zabarven.

K vyčištění roztoku se používá nejčastěji adsorbentů, jako jsou například aktivní uhlí nebo silikagel. Tyto adsorbenty mohou na svém velkém povrchu poutat přítomné nečistoty. Adsorbent se přidává v množství **1 až 2 %** na hmotnost čisté látky. Před přidáním adsorbentu je nutné nechat roztok poněkud zchladnout, protože **přídavek adsorbentu do vroucího roztoku** může způsobit prudké nekontrolovatelné vzkypění roztoku. Po přidání adsorbentu **přímo do baňky** necháme roztok ještě krátce povařit.

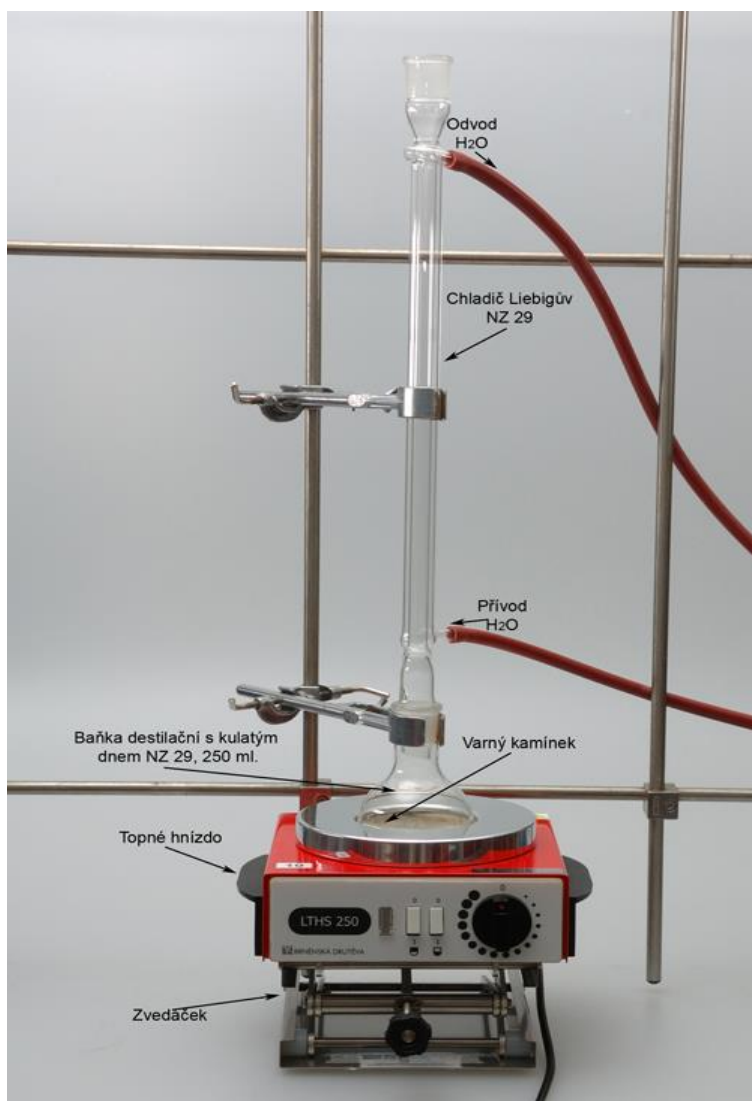
Ještě horký roztok potom zfiltrujeme přes hustý skládaný filtr na nahřáté filtrační nálevce. Horký zfiltrovaný roztok potom ochladíme. Ochlazení je možné provést buď pozvolna, nebo naopak rychle.

- Pozvolné chlazení je vhodné pro látky, mající tendenci krystalovat v příliš jemných krystalech (látky s větší molekulou)
- Rychle chlazení volíme tehdy, jestliže má látka tendenci krystalovat v hrubých krystalech (látky s menší molekulou). Prudkým ochlazením roztoku vytvoříme velké množství krystalizačních center a získáme krystaly relativně menší, často ještě roztokem mícháme.

Zvolit správný způsob chlazení je důležité z toho důvodu, že ani příliš jemné, ani příliš hrubé krystaly nejsou vhodné z hlediska čistícího účinku krystalizace. Malé krystaly zadržují na svém povrchu mnoho matečného louhu a špatně se filtrují a promývají. Naopak u velkých krystalů hrozí nebezpečí, že se matečný louh zadrží v jejich dutinách. Snažíme se vždy o to, aby krystaly měly přiměřenou velikost.

Zvláštní pozornost je potřeba věnovat krystalizaci nízkotajících látek, které mají tendenci vylučovat se z roztoku v olejovité formě. V takových případech se ochlazování roztoku provádí velmi zvolna, nejlépe použitím temperované lázně. V některých případech, i přes veškerou péči při výběru rozpouštědla, krystalují látky špatně. V takových případech se snažíme krystalizaci podnítit mícháním, třením stěn nádoby skleněnou tyčinkou, případně naočkováním roztoku čistými krystaly krystalované látky. V případě, že se nám nepodařilo nalézt rozpouštědlo s dostatečným rozdílem rozpustnosti látky za tepla a studena, uchylujeme se při vylučování krystalů k zahušťování roztoku. Roztok připravený za horka podrobíme veškerým nutným úpravám a potom ho zahustíme odpařením rozpouštědla na malý objem. Tento případ je ale nepříjemný a snažíme se jej, pokud je to možné obejít. Nedaří-li se krystalizace z jednoho rozpouštědla, je možné pokusit se o krystalizaci ze směsi rozpouštědel. V takovém případě postupujeme obvykle tak, že krystalovanou látku rozpustíme v tom rozpouštědle ze směsi, ve kterém se lépe rozpouští a provedeme potřebné čistící operace (adsorpce, filtrace), pak k ještě horkému roztoku přidáváme druhé rozpouštědlo až do vzniku prvního zákalu. Potom necháme roztok zvolna chladnout.

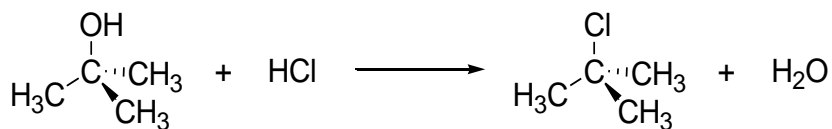
Při odsávání vyloučených krystalů je nutné odsáté krystaly pečlivě promýt, abychom je zbavili matečného louhu. Nejčastěji promýváme malým množstvím **studeného** čistého rozpouštědla, ze kterého jsme krystalovali. Promývání je vhodné několikrát opakovat. Někdy se doporučuje (samozřejmě s ohledem na rozpustnost dané látky) nakonec promytí ethanolem, etherem nebo petroletherem, což urychlí sušení překrystalované látky. Promývat za sebou různými rozpouštědly je možné pouze tehdy, jestliže se tato rozpouštědla navzájem nemísí.



Obr 3-31 Aparatura pro zahřívání pod zpětným chladičem, reflux, rekrystalizaci

## ÚLOHA 18 PŘÍPRAVA *TERC*-BUTYLCHLORIDU

### Schéma reakce:



### Úkol:

1. Vyplňte tabulku.
2. Pomocí dělicí nálevky připravte *terc*-butylchlorid.
3. Surový produkt přečistěte následnou destilací.
4. U čistého *terc*-butylchloridu stanovte výtěžek a index lomu.

### Fyzikálně chemické vlastnosti:

			Fyzikální vlastnosti látek			Navážky/výtěžky	
Název	Vzorec (sumární)	$M_r$	$T_v$ (°C)	$\rho^{20}$ (g cm <sup>-3</sup> )	$n_D^{20}$	m (g)	V (cm <sup>3</sup> )
<i>terc</i> -butanol							
Kyselina chlorovodíková 35%							
<i>terc</i> -butylchlorid							
Hydrogenuhličitan sodný							
Chlorid vápenatý							

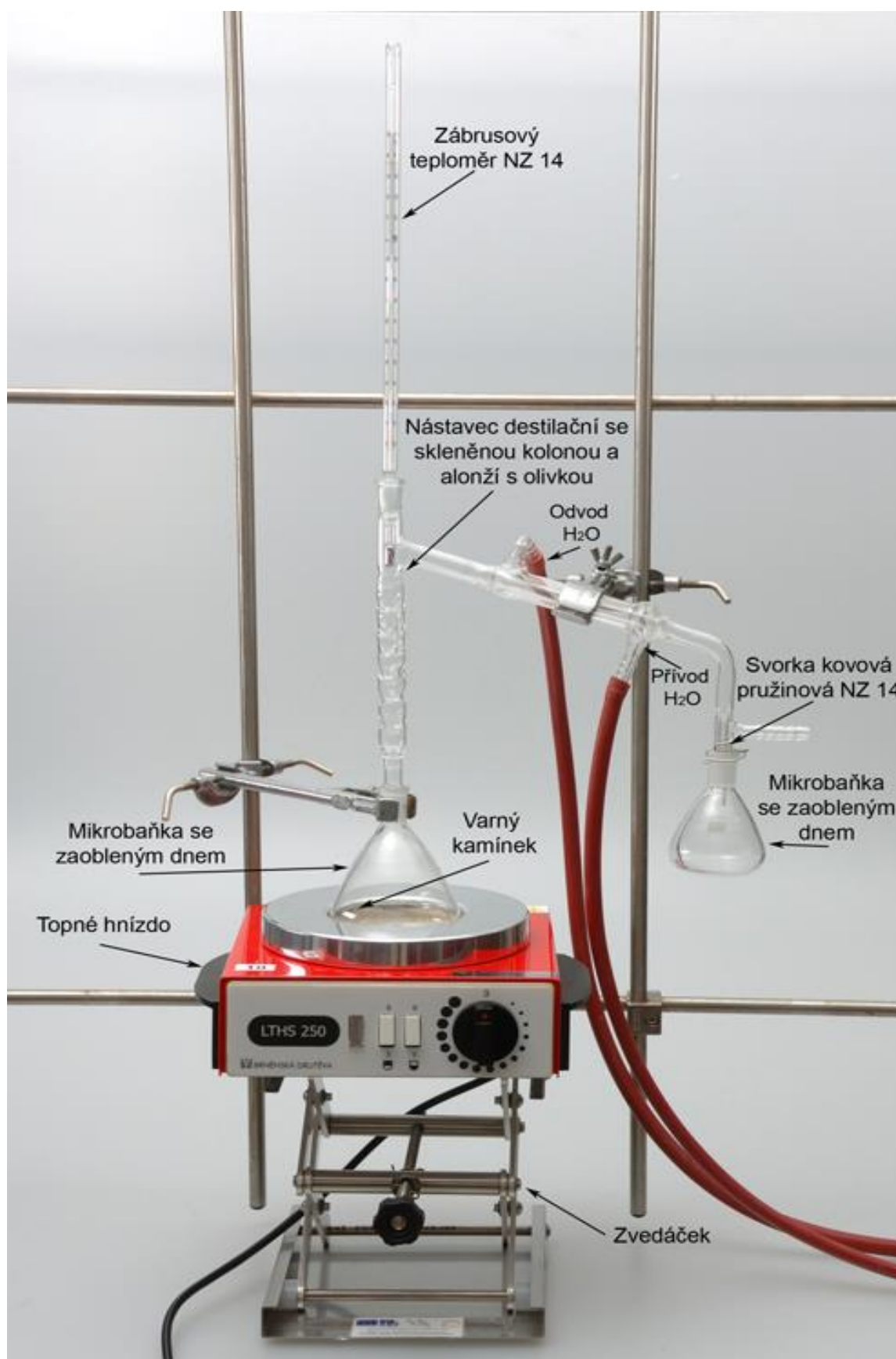
### Pracovní postup

- V dělicí nálevce o objemu **250 cm<sup>3</sup>** protřepáváme **30 minut** směs **0,5 mol** *terc*-butylalkoholu s **130 cm<sup>3</sup>** koncentrované kyseliny chlorovodíkové (35%).
- Spodní vodnou vrstvu potom oddělíme a horní promýváme **10 %** roztokem hydrogenuhličitanu sodného do neutrální reakce přímo v dělicí nálevce. **Pozor** na vznik velkého množství plynného CO<sub>2</sub>, který vytváří velký přetlak v dělicí nálevce. Je třeba často uvolňovat kohout k jeho vypuštění.
- Produkt vysušíme pevným chloridem vápenatým (sušení provádíme nejlépe v zábrusové baňce, kterou vzhledem k vlastnostem připravovaného produktu během sušení uzavřeme).
- Sušidla se zbavíme filtrací (použijeme filtrační nálevku a skládaný filtrační papír).
- Surový produkt předestilujeme za použití aparatury s **NZ 14** zábrusy (obr. 3-32). Vzhledem k teplotě varu produktu při zahřívání zvyšujeme teplotu topného hnízda pozvolna. Sledujeme a zapisujeme teplotní průběh destilace. Změříme index lomu a stanovíme výtěžek.

**Poznámka:** Je-li *terc*-butylalkohol při laboratorní teplotě částečně zkrystalizovaný, je potřeba ho rozpustit rozehrátím na vodní lázni.

### K úvaze:

1. Jakým mechanismem tato reakce probíhá a proč?
2. Jaké by mohly vznikat vedlejší produkty?
3. Místo semitriviálních názvů *terc*-butylchlorid a *terc*-butanol vytvořte systematické názvy těchto látek.



Obr 3-32 Aparatura pro destilaci surového *tert*-butylchloridu