

Návody k praktickým cvičením

OBSAH

Návody k praktickým cvičením

1	Určování základních fyzikálních veličin	
1.1	Hmotnost	3
1.2	Objem	4
1.3	Hustota	7
1.4	Tlak	9
1.5	Teplota	13
2	Základní operace laboratorní techniky	
2.1	Chlazení	17
2.2	Srážení	17
2.3	Krystalizace	18
2.4	Sušení	20
3	Separace tuhé a kapalné fáze	
3.1	Dekantace	21
3.2	Gravitační filtrace	21
3.3	Podtlaková filtrace	22
4	Destilace	
4.1	Prostá destilace	24
4.2	Zahušťování roztoku pomocí vakuové odparky	26
5	Extrakce	
5.1	Vytřepávání	27
5.2	Extrakce v Soxhletově extraktoru	28
6	Sublimace	
6.1	Sublimace za sníženého tlaku	29
7	Jednoduché aparatury pro chemickou syntézu	
7.1	Příprava plynů v laboratoři	31
7.2	Zahřívání pod zpětným chladičem (reflux)	33
7.3	Sledování teploty reakční směsi	33
8	Analytické a identifikační metody	
8.1	Refraktometrické určení indexu lomu	35
8.2	Odměrná analýza, alkalimetrická titrace	37
8.3	Určení pH vodných roztoků	40
8.4	Chromatografie na tenké vrstvě	41

1 URČOVÁNÍ ZÁKLADNÍCH FYZIKÁLNÍCH VELIČIN

1.1 HMOTNOST

Vážení na předvážkách

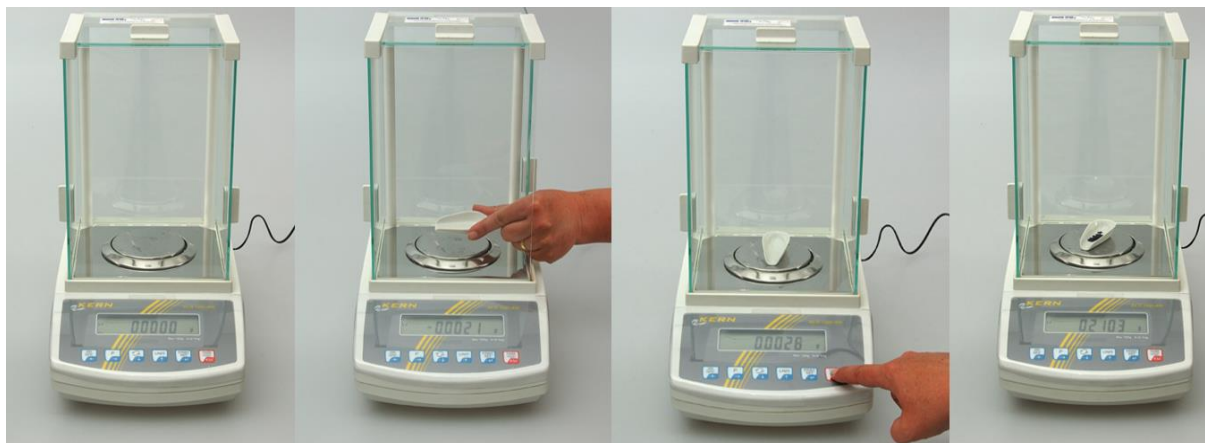
Laboratorní předvážky slouží k určení hmotnosti různých předmětů, zejména však k navažování výchozích látek pro chemickou syntézu nebo zvažení sloučenin, které byly při syntéze izolovány. Obvykle nejsou opatřeny protiprůvanovým krytem, váží s přesností $1 \cdot 10^{-2}$ či $1 \cdot 10^{-3}$ g a jejich váživost se pohybuje v rozmezí 200 – 600 g, výjimečně dosahuje až 1200 g. Pro méně přesná vážení se používají technické váhy, které při přesnosti vážení $1 \cdot 10^{-1}$ g mohou mít váživost až 6000 g. Všechny tyto váhy jsou jednomiskové, údaje jsou zobrazovány na displeji a mají tarovací tlačítko, které umožňuje automatické odečtení hmotnosti nádoby, do které je látka navažována.



Obr 2-1 Předvážky

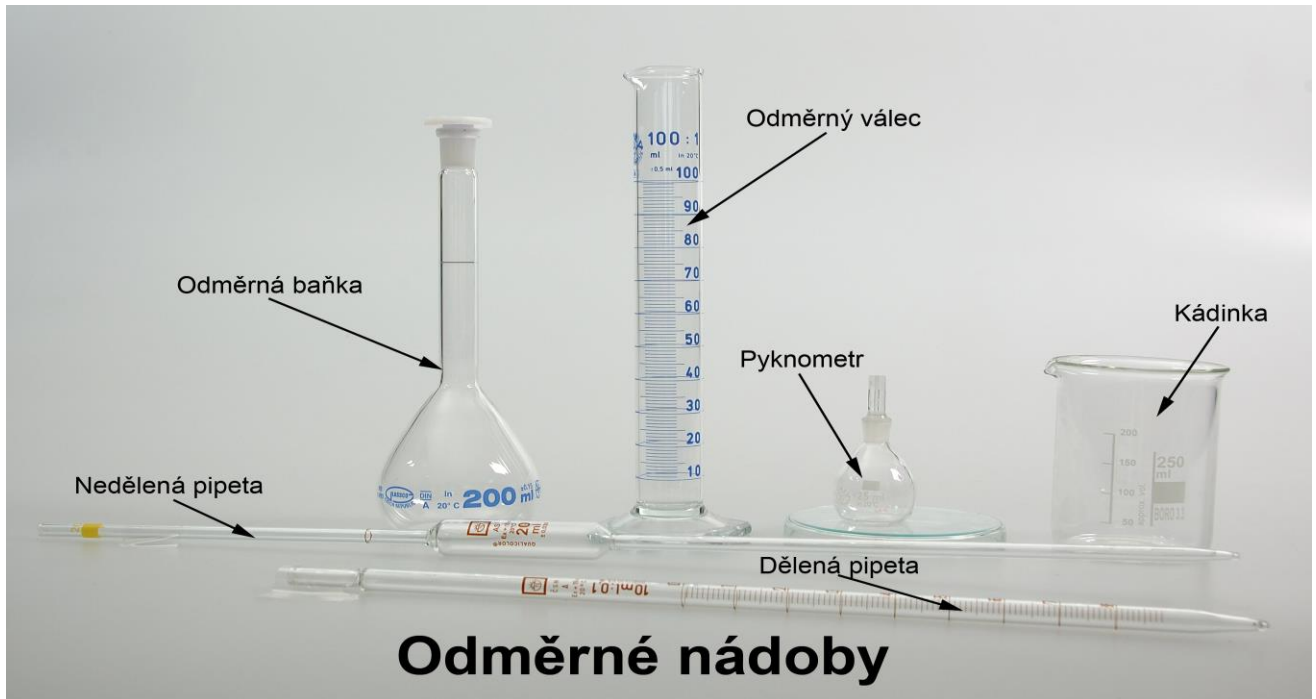
Vážení na analytických vahách

Analytické váhy slouží ke stanovení hmotnosti s přesností na $1 \cdot 10^{-4}$ g a jejich váživost v současné době kolísá mezi 60 až 310 g. Používají se hlavně pro analytické účely, např. pro gravimetrická stanovení, navážky chemikálií pro přípravu roztoků o přesné koncentraci. Váhy tohoto typu jsou vybaveny protiprůvanovým krytem s posuvnými dvířky. K navažování chemikálií se používají skleněné nebo porcelánové lodičky, váženky nebo malé kádinky. Hmotnost navažované látky obvykle orientačně sledujeme na předvážkách a teprve pro konečné přesné zvažení použijeme analytické váhy.



Obr 2-2 Ukázka vážení na analytických vahách

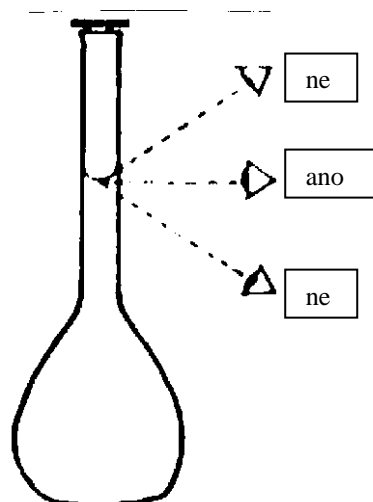
1.2 OBJEM



Obr 2-3 Ukázka odměrných nádob

K odměřování objemů kapalin slouží odměrné nádoby, mezi které patří:

- a. **Kádinky, odměrné válce, odměrné baňky, pyknometry** - odměrné nádoby „na dolítí“ (značka IN) - to znamená, že při jejich naplnění obsahují právě požadovaný objem. Kádinka a odměrné válce mají na stěně stupnici v objemových jednotkách, zpravidla v cm^3 . Umožňují jen přibližné určení objemu. Odměrné baňky, stejně jako pyknometry jsou určeny k přesnému určení objemu. Odměrné baňky se vyrábějí s objemy od 5 cm^3 do 2000 cm^3 a slouží pro přípravu odměrných roztoků o přesné molární koncentraci. Hrdlo odměrných baňek je poměrně úzké, po celém obvodu opatřené ryskou. Baňky je třeba plnit tak, aby se spodní okraj menisku kapaliny dotýkal rysky a při plnění mít oko v úrovni rysky. (obr 2-4). Pyknometry se používají při určování hustoty (obr 2-9).
- b. **Dělené i nedělené pipety, byrety** – odměrné nádoby „na vylití“ (značka EX). Při dodržení pravidel pro jejich používání, objem kapaliny, která vyteče z nedělené pipety/byrety, přesně odpovídá udávané hodnotě objemu pipety/byrety.

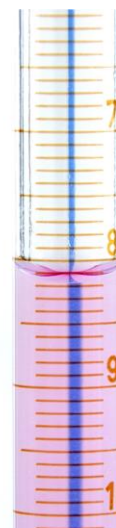


Obr 2-4 Ukázka odečtu hladiny

Byrety (slouží k regulovanému odběru kapaliny při titracích) jsou skleněné trubice opatřené dělicími značkami. Před výtokem je umístěn kohout nebo pružná hadička s tlačkou. Při plnění byret je třeba před započítáním titrace odstranit případnou vzduchovou bublinu při ústí byrety. Některé byrety mají pro lepší odečítání objemu zadní stěnu z bílého skla s modrým (tzv. Schellbachovým) pruhem ve středu (obr 2-5).

Veškeré odměrné nádobí je v současné době kalibrováno na teplotu 20 °C, která je stejně jako objem vždy na nádobě vyznačena. Chceme-li získat přesný objem, musíme kapalinu, kterou plníme odměrnou nádobu, nejdříve vytemperovat na 20 °C.

Odměrné nádoby by se neměly sušit v sušárně při vysokých teplotách (nad 100 °C), neboť by mohlo dojít k nevratné změně kalibrace.



Obr 2-5 Detail hladiny kapaliny v byretě se Schellbachovým pruhem

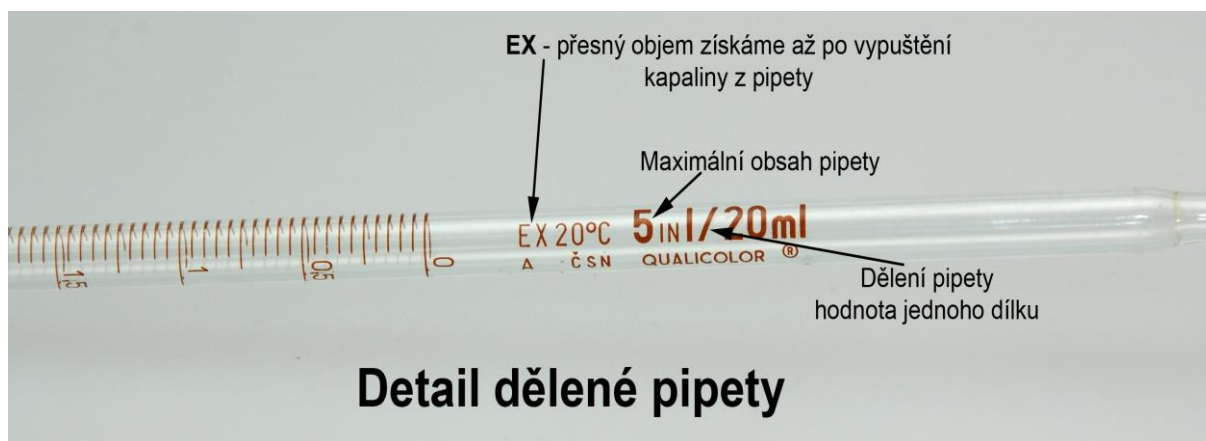
1.2.1 Ověření objemu odměřeného nedělenou nebo dělenou pipetou vážením - kalibrace pipety

Při plnění pipety je třeba vždy dbát toho, aby ústí pipety bylo stále ponořeno pod hladinou kapaliny. Při jeho vynoření nad hladinu dochází k nasátí vzduchu do pipety, což může zapříčinit i vniknutí kapaliny do pipetovacího balonku.

Po nasátí kapaliny nad rysku označující požadovaný objem, odstraníme balonek a uzavřeme horní konec pipety ukazovákem - **!ne palcem!** a opatrným uvolňováním prstu po kapkách vypouštíme kapalinu až meniskus kapaliny dosáhne rysky.

Při odečítání je nutno mít oko ve stejné úrovni s ryskou, jinak se dopouštíme při odečtu chyby zvané paralaxa (obr 2-4). Při odměřování kapalin, které smáčejí sklo pipety (voda) odečítáme údaj o objemu vždy na úrovni spodního okraje menisku. V případě kapalin, které sklo naopak nesmáčejí (chlorid uhličitý) má meniskus obrácený tvar, a proto se odečítá údaj o objemu shora menisku, který kapalina v pipetě vytvoří.

Pipeta se nikdy nevyfukuje - vždy se nechá pouze volně vytéci a její špička se otře o dno nebo o stěnu nádoby, do které kapalinu odměřujeme.



Obr 2-6 Dělená pipeta

Úkoly:

1. Odměřte přesné množství vody dělenou nebo nedělenou pipetou.
2. Vážením na analytických vahách zjistíte přesnou hmotnost odměřené kapaliny.
3. Změřte teplotu vody a s využitím odpovídající hustoty vypočtete její objem.

Pracovní postup

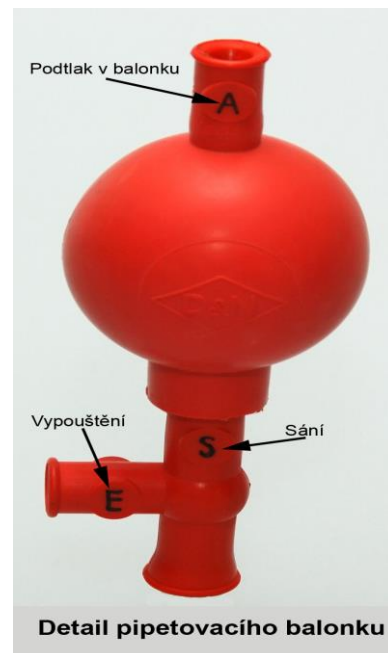
- Přípravenou suchou plastovou váženku s víčkem umístíte na analytické váhy.
- Váhy vynulujete stisknutím tlačítka Zero nebo Tara.
- Pomocí pipetovacího balónku pipetou odměřte do váženky 10 cm³ destilované vody vytemperované v Höpplerově ultratermostatu na 20 °C a váženku uzavřete. Odměřovanou kapalinu z pipety nevyfukujte, nýbrž obsah pipety nechejte volně vytéci v kontaktu se stěnou nádoby.
- Poté otřete špičku pipety o stěnu nádoby. Ve špičce pipety zůstane zbytek kapaliny, kterou z pipety nevyfukujeme. Kapaliny do pipety nasávejte pomocí pipetovacího balonku, nikdy ne ústy.
- Váženku s vodou přeneste na analytické váhy a odečtěte hmotnost napipetované kapaliny.
- Teplota vody by měla být 20 °C, avšak vzhledem k tomu, že nádoby se netemperují, prověřte teplotu vody v plastové váženice a v tabulkách vyhledejte hustotu vody pro zjištěnou teplotu vody.
- Vypočítejte objem vody ve váženice, výsledek porovnejte s napipetovaným množstvím vody a určete skutečný objem pipety. Výsledky запиšte do tabulky:

Hmotnost vody (g)	Teplota vody (°C)	Hustota vody (g cm ⁻³)	Objem vody vypočtený (cm ³)	Objem vody odměřený (cm ³)	$\Delta_{\text{abs.}}$ (cm ³)

$$\Delta_{\text{abs.}} = V_{\text{odměřený}} - V_{\text{vypočtený}}$$

Pipetovací balonek ovládáme následujícím způsobem:

- Stlačíme bod A i celý balonek. Takto vytvoříme v balonku podtlak.
- Nasadíme balonek asi 1 cm hluboko na horní konec pipety (obr 2-8) a špičku pipety ponoříme do odměřované kapaliny.
- Stlačení bodu S aktivujeme sání a kapalinu nasajeme až nad rysku označující objem pipety.
- Opatrným stlačení bodu E spustíme vypouštění, které ukončíme až spodní meniskus kapaliny se dostane na úroveň rysky. Vypouštění kapaliny můžeme provádět i pomocí ukazováčku, kterým nahradíme balonek.
- Odstraníme balonek a odměřenou kapalinu poté volně vypustíme do nádoby.



Obr 2-7 Pipetovací balonek



Obr 2-8 Dělená pipeta s pipetovacím balonkem

1.3 HUSTOTA

1.3.1 Určení hustoty kapaliny pomocí pyknometru

Pyknometr je nádobkou, která je kalibrována na přesný objem, při teplotě 20 °C. Je tvořen vlastní nádobkou se zábrusovým hrdlem, do kterého se vkládá zabroušená zátka opatřená kapilárním otvorem. Tato kapilára slouží k odstříknutí nadbytečné kapaliny z pyknometru tak, aby byl zachován jmenovitý objem. Prázdný pyknometr (včetně zátky) a pyknometr naplněný kapalinou zvažíme na analytických vahách a z rozdílu těchto hmotností určíme hmotnost kapaliny. Její hustotu poté vypočteme jako podíl hmotnosti a objemu.

Pro výpočet hustoty (ρ v g cm^{-3} při příslušné teplotě t) platí vztah:

$$\rho^t = (m - m_0) / V_t$$

m - hmotnost pyknometru se zkoumanou látkou na vzduchu

m_0 - hmotnost prázdného pyknometru na vzduchu

V_t - objem pyknometru při teplotě kapaliny

Poznámka: Pyknometr byl zvážen plný vzduchu, proto je nutné hodnotu m_0 snížit o hmotnost vzduchu. Hustota vzduchu je $0,0013 \text{ g cm}^{-3}$ při 20 °C.

Úkol: Pomocí pyknometru stanovte hustotu roztoku NaCl.

Pracovní postup

- Na analytických vahách zvažte **suchý** pyknometr i se zátkou (zátka i pyknometr musí mít shodné číslo).
- Pyknometr naplňte měřeným roztokem až po hrdlo a rázně ho uzavřete zátkou. Kapilárou v zátce přitom vystříkne přebytečné množství roztoku.
- Pyknometr **pečlivě** osušte filtračním papírem, přičemž jej berte do rukou co nejméně, aby se roztok neohřál.
- Osušený a naplněný pyknometr opět zvažte.
- Ze známého objemu a hmotnosti roztoku vypočtete hustotu roztoku NaCl a porovnejte ji s tabelovanou hodnotou pro odpovídající koncentraci roztoku při dané teplotě.



Pyknometr dle Gay - Lussaca

Obr 2-9 Pyknometr

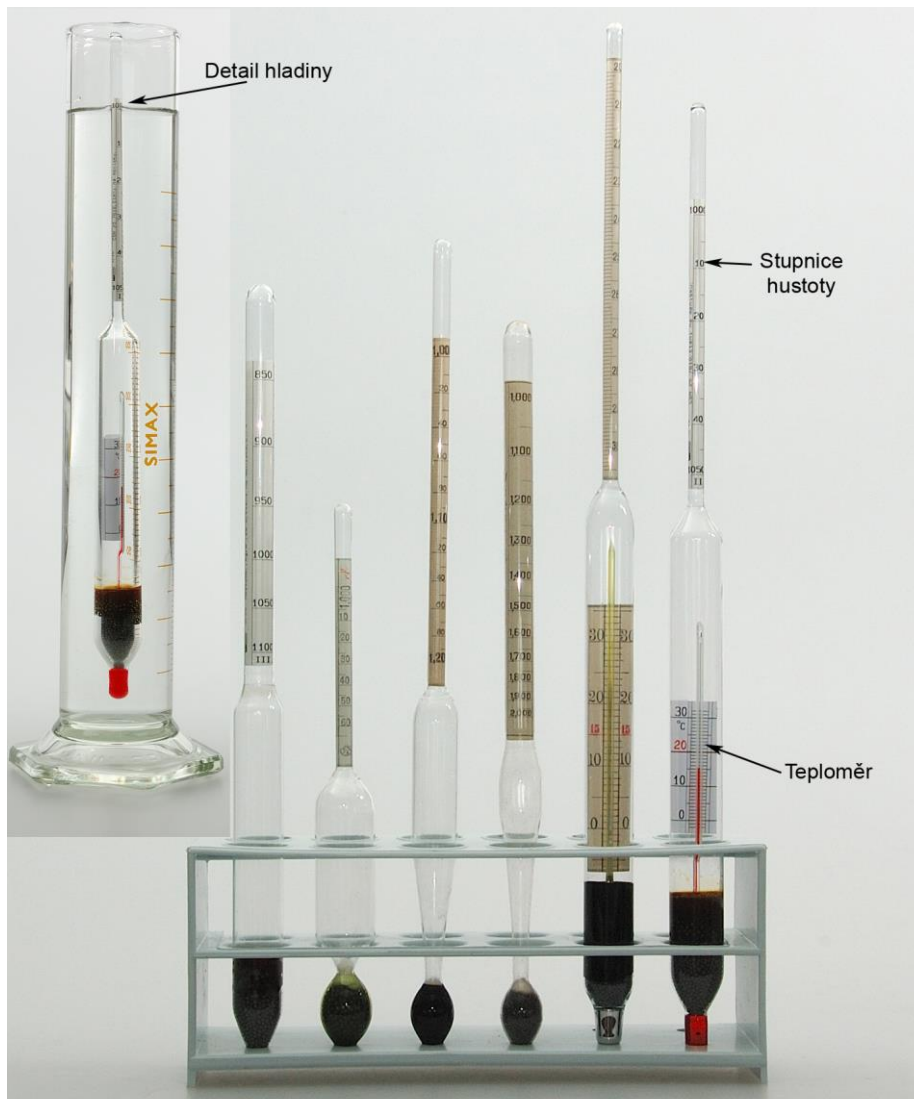
1.3.2 Určení hustoty kapaliny pomocí areometru (hustoměru)

Areometry jsou zařízení tvořená zpravidla skleněnou nádobkou, která ve spodní části obsahuje hmotnou zátěž, např. kovové kuličky. Horní část areometru tvoří měřicí trubice se stupnicí kalibrovanou v jednotkách hustoty. Areometr se po vložení do kapaliny ponoří, v závislosti na hustotě kapaliny, do určité hloubky a hladina kapaliny vyznačí na stupnici její hustotu v g cm^{-3} . Některé hustoměry jsou opatřeny teploměrem obr 2-10.

Úkol: Určete hustotu roztoku NaCl pomocí areometru.

Pracovní postup

- Před měřením hustoměr opláchněte vodou a otřete suchým hadříkem.
- Skleněný válec vypláchněte měřenou kapalinou (roztokem NaCl), potom ho měřenou kapalinou naplňte a pomalu do ní ponořte hustoměr.
- Jestliže se hustoměr v kapalině vznáší, odečtěte po ustálení jeho polohy hustotu kapaliny na stupnici. Hustota odpovídá dílku stupnice, který leží ve stejné úrovni jako hladina měřené kapaliny.
- Laboratorním teploměrem změřte teplotu měřené kapaliny.



Ukázky hustoměrů

Obr 2-10 Různé druhy hustoměrů, odečet hodnoty hustoty

1.4 TLAK

Mnohé chemické a fyzikální operace a měření se provádějí při určitém, pevně stanoveném okolním tlaku. V chemické laboratoři běžně pracujeme při tlaku atmosférickém (tzv. normální tlak), který v nadmořské výšce 200 – 300 m většinou kolísá v rozmezí 720 – 750 Torr. V celé řadě případů je však výhodné pracovat při sníženém tlaku, tedy za vakua.

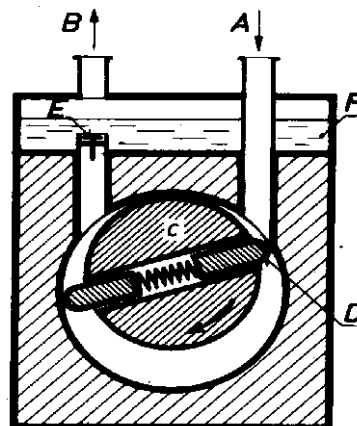
Vakuum nazýváme stav uzavřeného prostoru, ve kterém je tlak plynu nebo páry nižší než je tlak atmosférický.

Zdroje vakua (vývěvy) lze rozdělit do několika konstrukčních skupin, lišících se tlakem, proti kterému čerpají mezním vakuem a sacím výkonem. Dnes v laboratořích často používají membránové vývěvy a olejové vývěvy.

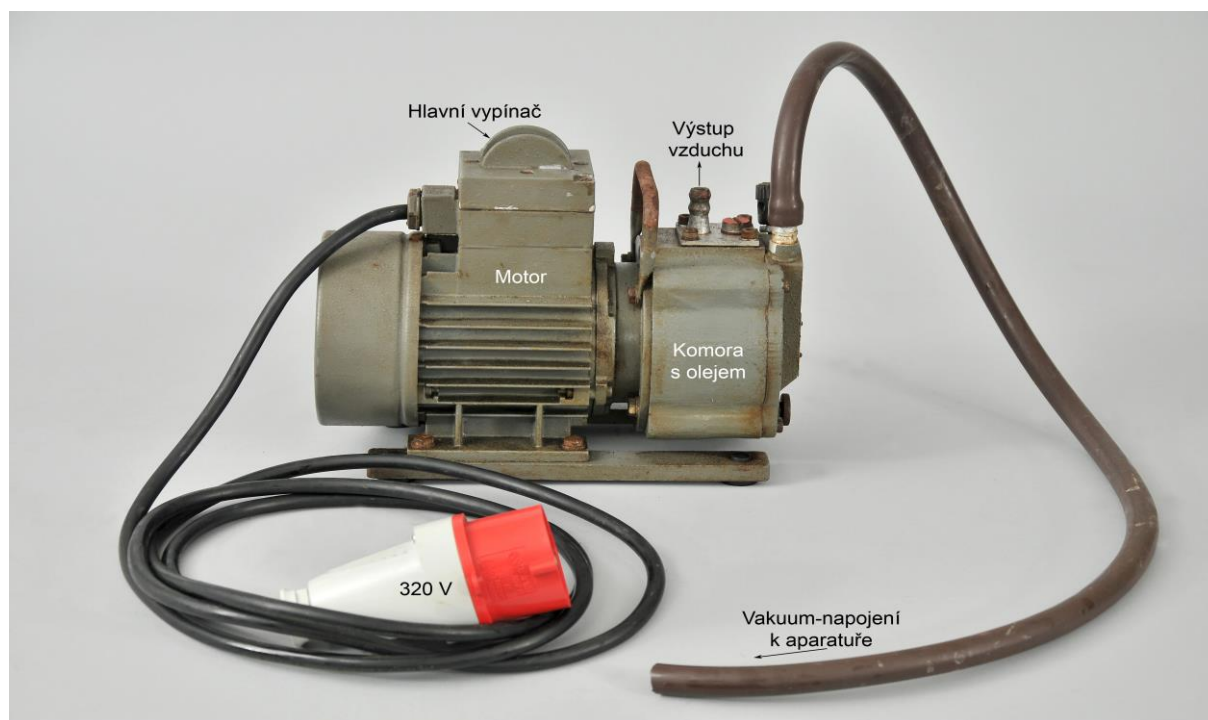
Základním prvkem konstrukce **vodní vývěvy** je tryska, ze které prudce proudí paprsek vody. V okolí ústí trysky nastává podtlak a okolní vzduch je strháván ve směru paprsku. Vodní vývěva pracuje bez předvakua, tj. přímo proti atmosférickému tlaku. Mezní vakuum je dáno jednak konstrukcí vývěvy, jednak tenzí vodní páry pro vodu o teplotě 10 °C je to 1333 Pa (obr 2-15)

Mezi vodní vývěvu a aparaturu, kterou evakuujeme, vždy zařazujeme pojistnou nádobu (nejčastěji promývačku), aby nedošlo při poklesu tlaku vody v potrubí ke vniknutí vody do aparatury.

Základním prvkem konstrukce **rotačních olejových vývěv** (obr 2-11 a 2-12) je válcový rotor **C** se šoupátkem **D**, které rozdělují prostor mezi rotorem a pláštěm na dvě části. Otáčením rotoru se jeden prostor zvětšuje a nasává vzduch, druhý prostor se zároveň zmenšuje a vzduch je vytlačován za součinnosti ventilů z vývěvy. Rovněž olejové vývěvy pracují proti atmosférickému tlaku. Při práci s tímto typem vývěvy je vhodné předřadit před ni vymrazovací zařízení (nejlépe s kapalným dusíkem), aby nedošlo ke vniknutí stop organických rozpouštědel, případně některých korozivních plynů z odsávaného prostoru do vývěvy.



Obr 2-11 Schéma rotační olejové vývěvy:
*A - sací potrubí, B - výfukové potrubí,
 C - válcový rotor, D - šoupátka,
 E - pojistný ventil, F - vrstva oleje*



Olejová vývěva

Obr 2-12 Rotační olejová vývěva

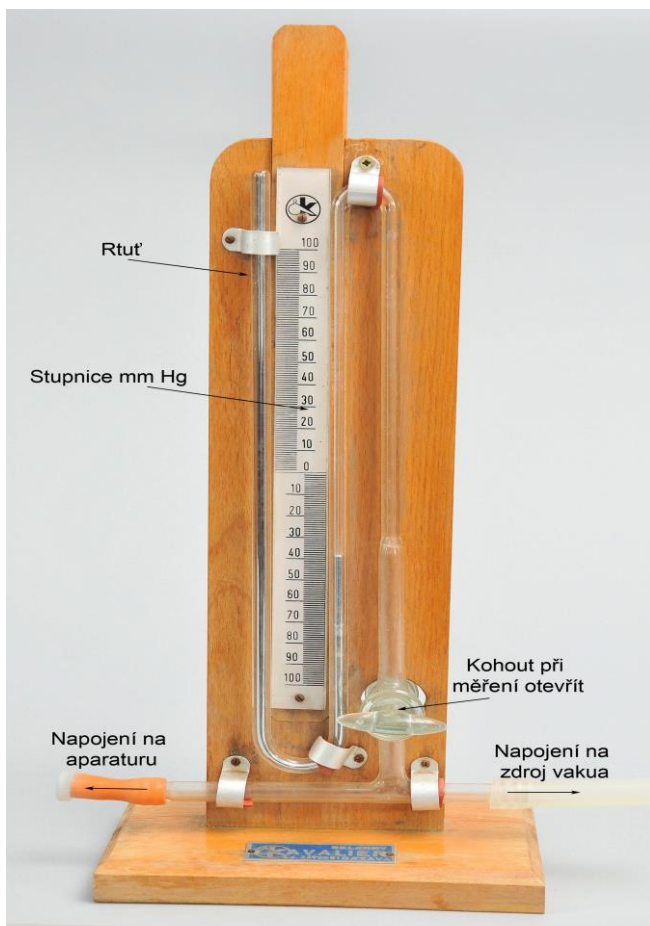
1.4.1 Měření nízkého (760 – 1 Torr) a středního (1 – 1.10³ Torr) vakua zkráceným rtuťovým manometrem a digitálním vakuometrem s kapacitním čidlem.

Úkoly:

- Pomocí zkráceného rtuťového manometru (obr 2-13) a digitálního kapacitního manometru Vacuubrand DVR 2 (obr 2-14) změřte mezní dosažitelné vakuum následujících zdrojů vakua:
 - vodní vývěvy
 - vodní vývěvy s elektrickým čerpadlem a uzavřeným okruhem vody
 - centrálního rozvodu vakua
 - membránové čerpací jednotky Vacuubrand PC 3001 VARIO
 - jednostupňové olejové vývěvy Lavat RV 1,5-12
- Naměřené výsledky porovnejte s technicky dosažitelným vakuem jednotlivých zdrojů a zhodnoťte různé možnosti jejich využití v laboratoři.

Pracovní postup

- Vakuovou hadicí ze silikonové pryže postupně připojte k jednotlivým zdrojům vakua zkrácený rtuťový manometr a přesvědčte se, zda ventil připojený k výstupu z manometru je uzavřen.



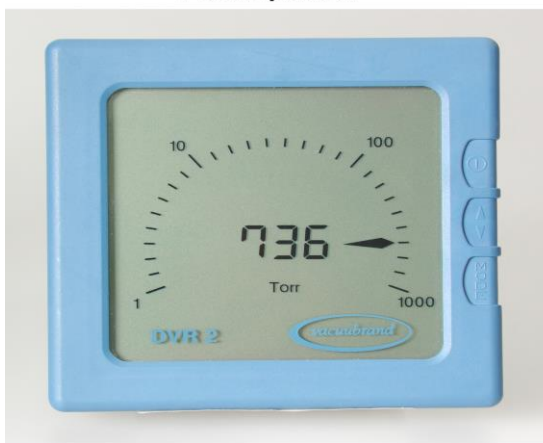
Rtuťový manometr

Obr 2-13 Zkrácený rtuťový manometr

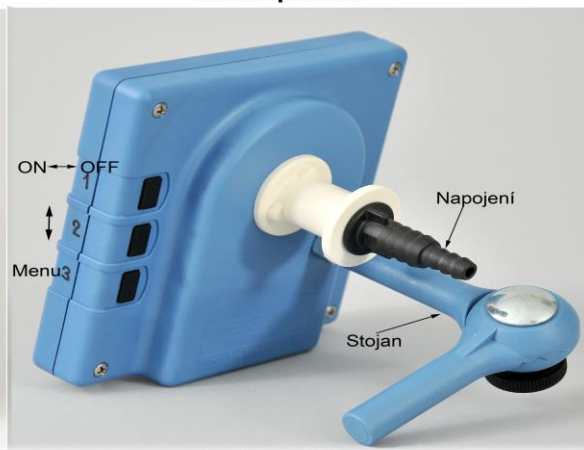
Upozornění: Při použití vymrazovačky chlazené kapalným dusíkem je bezpodmínečně nutné zabránit kondenzaci vzduchu ve vymrazovačce. Proto musí být vymrazovačka předem evakuována a oba její ventily před ponořením do dusíku uzavřeny. Otevřít je lze teprve za chodu měřené vývěvy. Proto před započetím chlazení požádejte instruktora o kontrolu správného sestavení aparatury. Při nesprávném postupu a uzavření ventilů u vymrazovačky obsahující pouze 1-2 cm³ zkapalněného vzduchu, po vyjmutí vymrazovačky z kapalného dusíku **hrozí exploze** v důsledku velkého vnitřního přetlaku!

MEZNÍ DOSAŽITELNÉ VAKUUM		
Zdroj vakua	Zkrácený rtuťový manometr (Torr/Pa)	Digitální kapacitní vakuometr DVR 2 (Torr/Pa)
Atmosférický tlak	-	

Přední pohled

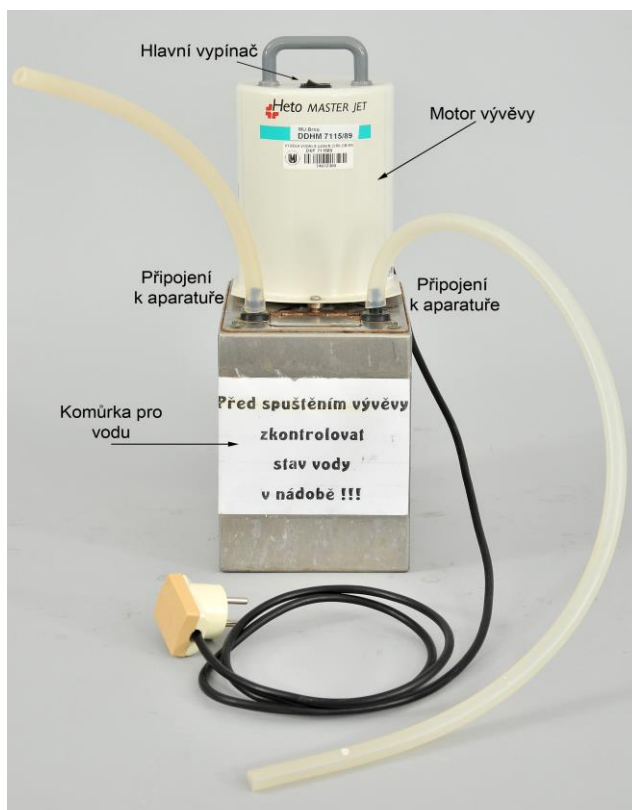


Zadní pohled

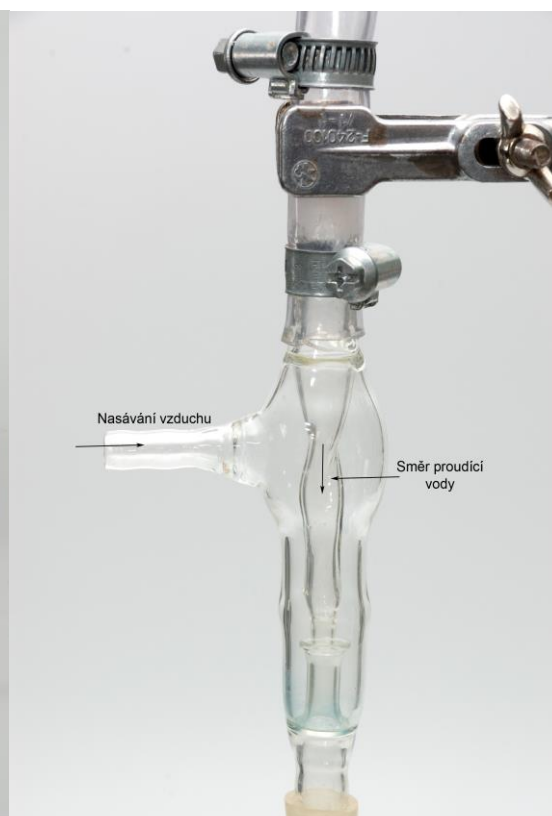


Vakuometr Vacuubrand DVR 2

Obr 2-14 Vakuometr Vacuubrand DVR 2

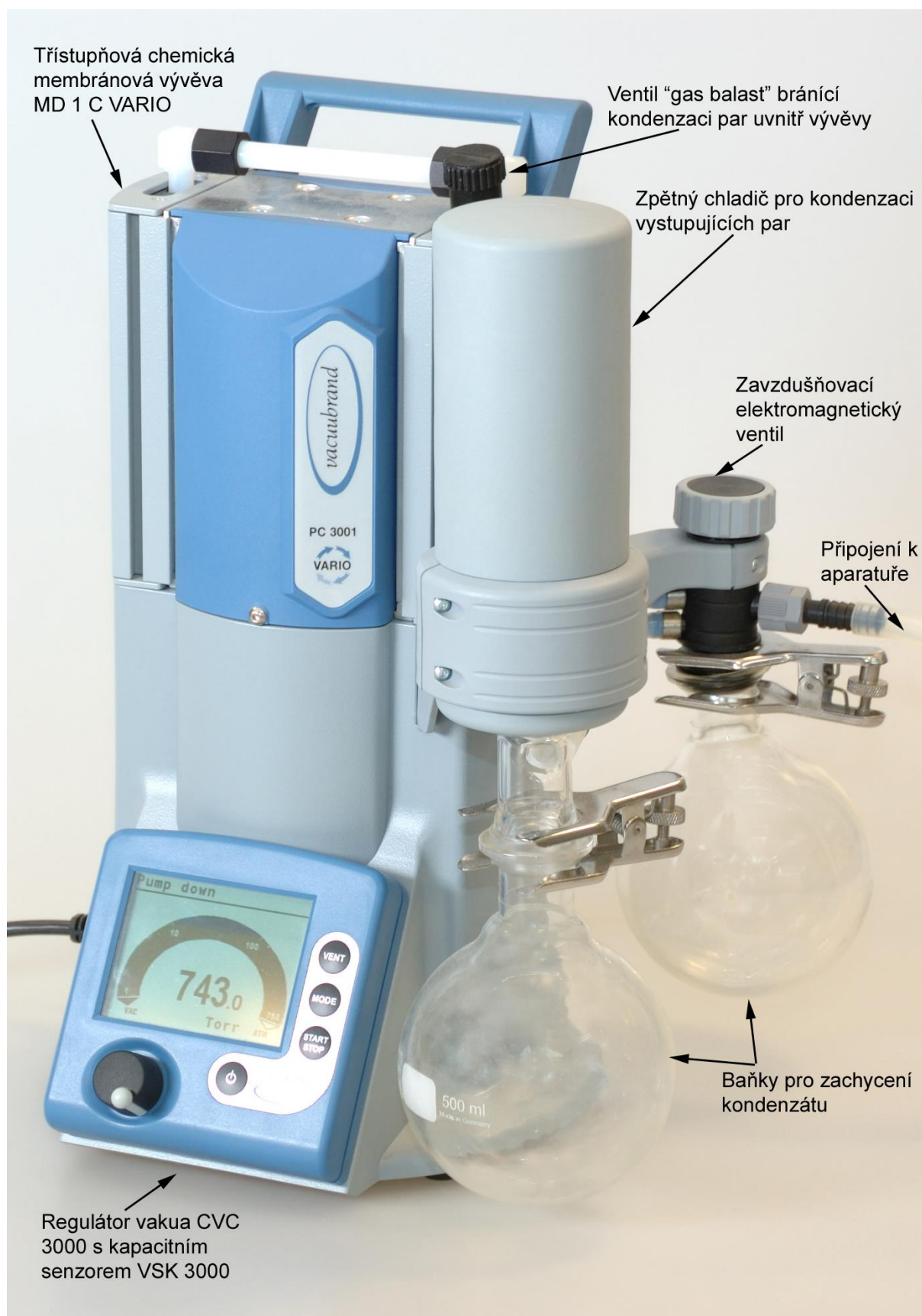


Vodní vývěva s uzavřeným oběhem vody



Vodní vývěva

Obr 2-15 Ukázky vodních vývěv



Obr 2-16 Chemická čerpací jednotka VACUUBRAND PC 3001 VARIO

1.5 TEPLOTA

Teplota představuje v chemické praxi důležitou veličinu, která často určuje průběh různých chemických a fyzikálních dějů. K zahřívání reakčních baněk se používá plynový kahan, elektrické vařiče, topná hnízda nebo elektrické míchačky, které jsou vybaveny topnou spirálou.

K rovnoměrnému a bezpečnému převodu tepla při zahřívání se používají lázně, které jsou podle povahy látky zahřívány různými zdroji tepla. Nejčastěji se používá vodní nebo olejová lázeň.

Pro měření teploty reakčních směsí, ale i pro regulaci teploty lázní slouží celá řada „teploměrů“, které se liší principem měření teploty, konstrukcí, měřeným rozsahem teplot a dosažitelnou přesností. Patří sem především klasické kapalinové teploměry, termočlánky a platinový odporový teploměr. Pro regulaci teploty kapalných i plyných médií v laboratoři jsou využívány tzv. kontaktní teploměry (Vertex) ve spojení s ovládacím relé, které při dosažení nastavené teploty vypíná elektrické vytápění. Častěji se dnes používají zařízení s termočlánky připojenými na zdroj zahřívání.

1.5.1 Měření a regulace teploty olejové lázně

Úkoly:

1. Na elektrické míchačce postupně zahřívajte olejovou lázeň na 70 °C.
2. Nastavení a regulaci teploty provádějte pomocí digitálního teplotního regulátoru, připojeného k míchačce.
3. Teplotu olejové lázně kontrolujte laboratorním teploměrem a kovovým čidlem s digitálním ukazatelem teploty. Nastavenou a maximálně dosaženou teplotu zaznamenávejte do tabulky.
4. Sledujte vliv tepelné setrvačnosti ploténky míchačky na teplotu olejové lázně.

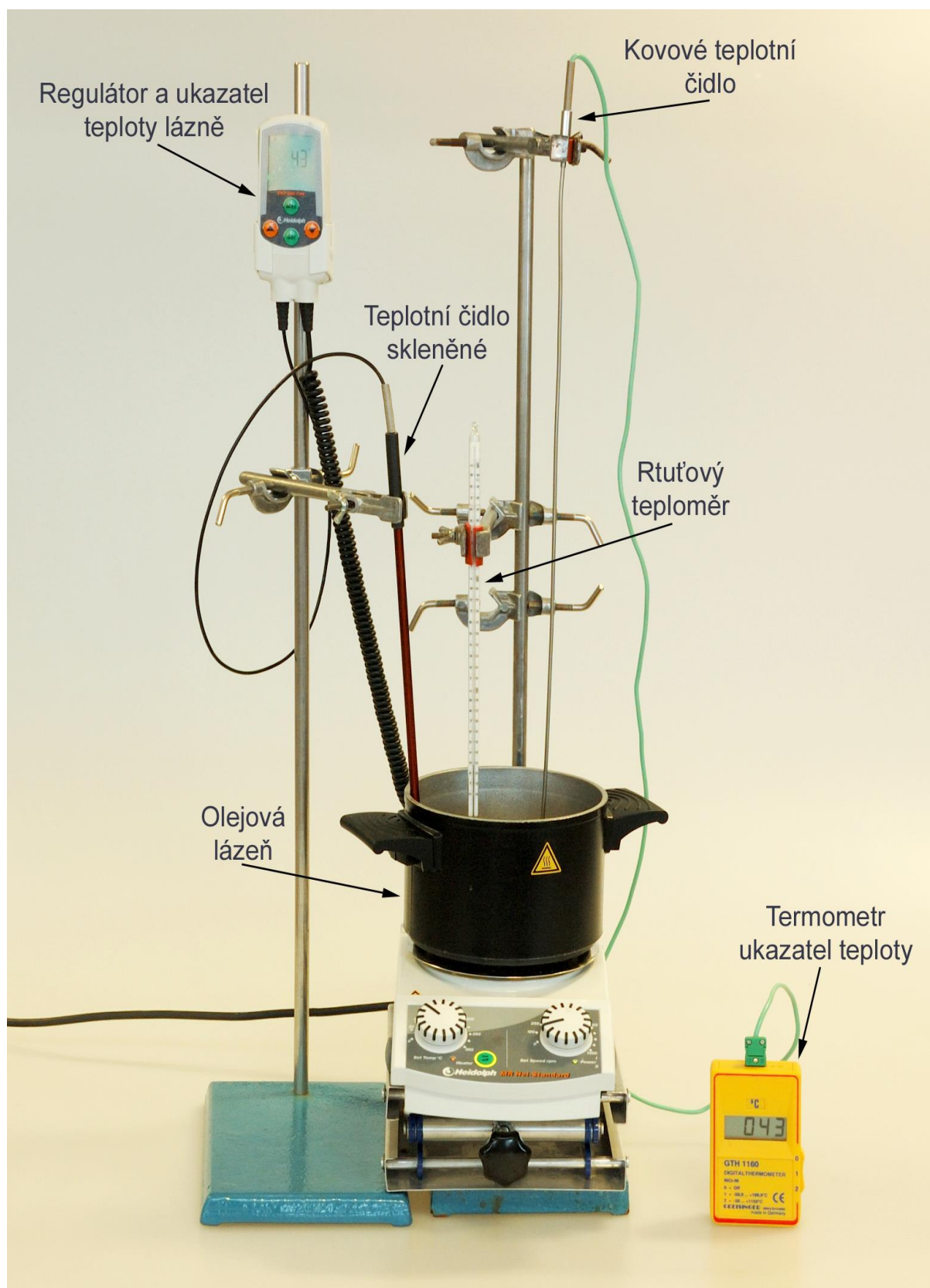
Pracovní postup

- Sestavte aparaturu podle obrázku 2-17. Na přizvednutý zvedáček položte elektromagnetickou míchačku. Na topnou plochu míchačky usadte nádobu s olejovou lázní, do které vhodte míchadélko. Propojte digitální regulátor teploty Heidolph s míchačkou (propojení v zadní části) a na stojan připevněte skleněné teplotní čidlo.
- Na druhý stojan nainstalujte kovové teplotní čidlo s ukazatelem teploty a rtuťový teploměr tak, aby čidla i teploměr byly řádně ponořeny do olejové lázně (nesmí se dotýkat dna nádoby ani míchadélka).
- Zapněte míchání a nastavte elektromagnetickou míchačku na teplotu 200 °C. Na připojeném regulátoru zvolte teplotu 50 °C (nastavení provádějte přes tlačítko **Set** šipkami nahoru nebo dolů).
- Začněte olejovou lázeň zahřívát (zelené tlačítko na míchačce). Po ohřátí olejové lázně, na nastavenou teplotu 50 °C, zabudovaný tyristor v míchačce přeruší zahřívání. Teplota lázně však vlivem tepelné setrvačnosti horké ploténky bude určitou dobu ještě stoupat. Vyčkejte, až se růst teploty zastaví a zapište maximální dosaženou teplotu.
- Nastavte teplotu ohřevu o 5 °C výše než je maximální teplota lázně (mělo by se samo obnovit zahřívání, pokud k tomu nedojde, zapněte ohřev na míchačce). Opět vyčkejte ukončení růstu teploty a zapište hodnotu dosažené teploty. Poté, co se teplota lázně přiblíží požadované teplotě (70 °C) nebo ji i mírně překročí bude jen mírně oscilovat okolo nastavené teploty.
- Po ukončení práce snižte zvedáček tak, aby mohl odkapat olej z teplotních měřidel do olejové lázně. Nechte vychladnout. Zbytky oleje otřete suchým ubrouskem. Aparaturu rozeberte.

Upozornění:

1. Olejová lázeň i topná deska míchačky budou velmi horké. Při manipulaci s nimi použijte tepelnou ochranu rukou!
2. Do olejové lázně se nesmí dostat voda ani jiné nečistoty!

Nejvyšší dosažená teplota olejové lázně (°C)			
	Skleněné teplotní čidlo	Kovové teplotní čidlo	Laboratorní teploměr
Počáteční			
Po nastavení na 50 °C			
Po nastavení na °C			



Obr 2-17 Měření a regulace teploty olejové lázně

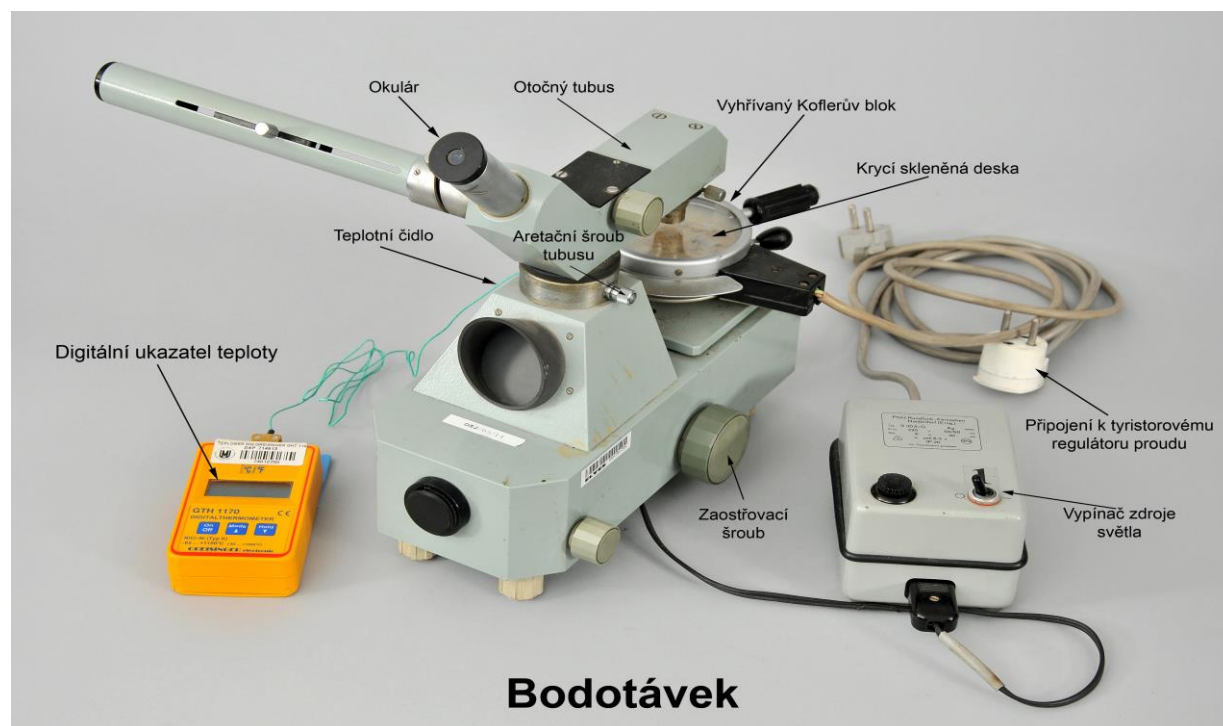
1.5.2 Stanovení teploty tání

Teplota tání je důležitou fyzikální konstantou, která charakterizuje čistou tuhou látku. Pro tání čisté látky je typický ostrý přechod skupenského stavu (tuhá látka → kapalina), který zpravidla proběhne v rozmezí cca 0,5 °C. Pokud je tání rozvleklé, či probíhá při nižší teplotě, bývá to známkou znečištění preparátu. Teplota tání se stanovuje pomocí tzv. bodotávek, v nichž vizuálně pozorujeme změny zbarvení, skupenství nebo habitu krystalů, k nimž dochází při pozvolném ohřevu měřené látky. Soudobé přístroje většinou umožňují sledovat proces tání lupou nebo mikroskopem a naprogramovat rychlost vzrůstu teploty.

Úkol: Stanovte teplotu tání 2-aminoazobenzenu nebo acetamidu na Boětiově bodotávku (obr 2-18).

Pracovní postup

- Dejte několik drobných krystalků jedné z uvedených sloučenin mezi dvě krycí mikrosklíčka nebo je zatavte do kapiláry o průměru cca 0,5 mm.
- Mikroskopický preparát umístěte nad osvětlovací otvor ve středu vyhřívaného stolku mikroskopu. Vzorek přikryjte kovovou kruhovou obrubu s krycím sklem zabezpečujícím tepelnou izolaci vzorku.
- Zapněte digitální termočlánekový teploměr a osvětlení vzorku.
- Zaostřete mikroskop na krystaly otáčením velkého knoflíku na levé straně bodotávky.
- Při stanovení přibližné teploty tání nastavte regulační odpor na stupnici 4 °C min⁻¹ na teplotu odpovídající předpokládané hodnotě teploty tání. V jejím okolí bude teplota vyhřívaného stolku vzrůstat lineárně rychlostí 4 °C min⁻¹.
- Zapněte zahřívání přepínačem na reostatu a pozorujte krystaly v zorném poli mikroskopu. Zároveň sledujte teplotu na displeji teploměru, kde zaznamenejte:
 - a) teplotu, při které se krystalky začnou bortit,
 - b) teplotu, kdy se objeví první kapalina, ale stále je přítomna tuhá fáze,
 - c) teplotu, kdy tuhá fáze zcela vymizí a zůstane pouze tavenina. Poslední údaj můžete fixovat stisknutím tlačítka HOLD na teploměru.
- Po roztavení krystalů zahřívání bodotávky vypněte vypínačem na reostatu.
- Opatrně sejměte mikroskopický preparát z vyhřívaného stolku a po vychladnutí sklíčka očistěte pomocí tamponu namočeného do acetonu nebo ethanolu.
- Horký stolek bodotávky ochladíme nasazením válcového hliníkového bloku.
- Po zjištění přibližné teploty tání zopakujte měření a stanovte přesnou teplotu tání.



Obr 2-18 Boětiová bodotávka

1.5.3 Stanovení teploty varu

Teplota varu je další důležitou konstantou pro každou čistou látku. Je to teplota, při níž se tenze par nad vroucí látkou vyrovná okolnímu tlaku. Proto u teploty varu vždy udáváme i tlak, při kterém stanovení proběhlo. Je-li třeba stanovit teplotu varu malého množství kapaliny, můžeme použít mikrometody dle Sibolta nebo Emicha, s nimiž lze dosáhnout přesnosti určení ± 2 °C. Máme-li však dostatečné množství látky, lze k jejímu určení využít jednoduchou destilaci. Měří se teplota par odcházejících do chladiče v průběhu varu pomocí teploměru nebo jiného teplotního čidla. Při intenzivnějším zahřívání se vroucí kapalina snadno přehřívá a její teplota je o něco vyšší než teplota par.

Úkol: S využitím jednoduché destilace určete teplotu varu vody za atmosférického tlaku

Pracovní postup

- Na stojan položte zvedáček a pomocí šroubu jej zvedněte asi o 10 cm. Na zvedáček umístěte magnetickou míchačku. Nad ni uchyťte do držáku na stojanu 250 cm³ trojhrdlou baňku s rovným dnem. Vložte do ní teflonové míchadlo a vlijte 50 cm³ deionizované vody, kterou odměříte odměrným válcem.
- Do prostředního zábrusu NZ 29/32 zasuňte destilační chladič opatřený Claisenovým nástavcem a alonží a pomocí držáku jej upevněte na další stojan. K chladiči připojte hadice pro přívod a odvod vody a pusťte do něj chladičí vodu. Do zábrusu NZ 14/23 Claisenova nástavce umístěte zábrusový teploměr.
- Na trubici adaptéru se zábrusovým jádrem NZ 14/23 nasadíte 2-3 cm dlouhý kousek pryžové hadice, do níž vsunete tyčinkový teploměr vhodného průměru. Adaptér s teploměrem připojte k bočnímu hrdlu baňky a polohu teploměru upravte tak, aby nádobka se rtuť byla zcela ponořena v deionizované vodě a magnetické míchadlo do ní nenaráželo. Druhé boční hrdlo uzavřete zábrusovou zátkou.
- Zapněte magnetickou míchačku, nastavte otáčky míchadélka na 200 ot. min⁻¹ a teplotu topné desky na 250 °C. Počkejte, až ethanol začne vířit a po třech minutách odečtěte na teploměru teplotu varu. Současně zaznamenejte teplotu varu vroucího ethanolu v destilační baňce, která v důsledku přehřátí může být vyšší než teplota par odcházejících do chladiče.
- Digitálním barometrem změřte aktuální atmosférický tlak.
- Po vychladnutí aparaturu rozeberte.

2. ZÁKLADNÍ OPERACE LABORATORNÍ TECHNIKY

2.1 Chlazení v laboratoři

Chlazení patří mezi další důležité a často používané operace v chemické laboratoři. Kromě chlazení destilačních a sublimačních aparatur vodou chladíme zejména reakční směsi, u nichž snížením teploty zmenšujeme rychlost reakce.

Reakční systémy a různé vymrazovačky chladíme podle požadované teploty vodou, ledem, solnými chladicími směsmi, lázněmi z rozpouštědel vychlazených tuhým CO_2 („suchý led“) nebo tzv. „slush baths“, tj. lázněmi tvořenými rovnovážnou směsí tuhého a kapalného rozpouštědla. Až do vymizení (s) fáze si tyto lázně udržují teplotu odpovídající teplotě tání použitého rozpouštědla. „Slush baths“ se připravují opatrným přiléváním kapalného dusíku do rozpouštědla v Dewarově nádobě za intenzivního míchání.

Úkoly: Ověřte, jaké nejnižší teploty lze dosáhnout chladicí směsí sestávající z 33 g NaCl a 100 g ledu.

Pracovní postup

- Ledové kálíšky z výrobce ledu ponechte za občasného zamíchání stát v plastové misce a sledujte jejich teplotu. Jakmile dosáhne hodnoty -2 až 0 °C, můžete je použít pro přípravu chladicí směsi.
- Do plastové nádoby opatřené tepelnou izolací navažte 100 g drceného ledu a do suché kádinky 33 g jemně krystalického NaCl.
- K ledové drti postupně přidávejte odvážený NaCl a směs promíchejte plastovou laboratorní špachtlí.
- Po přidání veškerého NaCl a důkladné homogenizaci směsi změřte její teplotu lihovým teploměrem, který musí být ponořen do solného roztoku, jenž se při tání ledu postupně vytváří. Zjištěnou hodnotu porovnejte s tabelovanou teplotou pro dané složení chladicí směsi.

2.2 Srážení látek z jejich roztoků

Srážení rozpuštěných pevných látek z jejich roztoků se v chemické praxi realizuje dvojím způsobem. Chceme-li získat rozpuštěnou látku v nezměněné podobě, přidáváme k roztoku rozpouštědlo, v němž je rozpustnost srážené sloučeniny výrazně nižší než v rozpouštědle původním. Obě rozpouštědla přitom musí být navzájem dobře mísitelná. Např. soli anorganických kyselin lze z vodných roztoků většinou vysrážet přidáním methanolu či ethanolu nebo acetonu. V takových případech není srážení důsledkem nějaké chemické reakce, nýbrž nižší rozpustností látky ve směsném rozpouštědle.

Pokud jde pouze o izolaci určitého kationtu či aniontu z vodného roztoku, srážíme je přidáním roztoku reagentu, který s nimi vytvoří jinou, v daném rozpouštědle nerozpustnou sloučeninu. Jedná se tedy o proces založený na konkrétní chemické reakci, např. vzniku BaSO_4 při reakci SO_4^{2-} , popř. H_2SO_4 s kationty Ba^{2+} , nebo srážení AgCl při reakci rozpustných stříbrných solí s Cl^- . Takové srážení je často využíváno v gravimetrických metodách kvantitativní analýzy, ale i v různých technologických procesech. Srážení halogenidů stříbrných třeba umožňuje snadnou izolaci Ag^+ z různých zředěných odpadů obsahujících stříbro, např. z vyčerpaného ustalovače fotografického materiálu.

Úkoly:

1. Přidáním 96% ethanolu k nasycenému vodnému roztoku NaCl vysrážejte krystalický chlorid sodný.
2. Reakcí zředěných roztoků $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a H_2SO_4 vysrážejte nerozpustný síran barnatý.

Pracovní postup ad 1)

- Do zkumavky odměřte dělenou pipetou 5 cm^3 nasyceného roztoku NaCl.
- K roztoku NaCl pomalu a za stálého protřepávání přikapejte 5 cm^3 96% ethanolu a vysrážený chlorid sodný nechte usadit na dně zkumavky.

Pracovní postup ad 2)

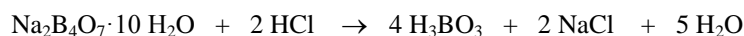
- Do zkumavky napipetujte 5 cm^3 0,1 molárního roztoku $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
- Přidáním 5 cm^3 0,1 M H_2SO_4 vysrážejte nerozpustný BaSO_4 .
- Za stálého protřepávání ohřejte obsah zkumavky plamenem kahanu k varu a poté jej nechte pomalu vychladnout. Zlepšíte tak krystalinitu BaSO_4 , jenž bude poté lépe filtrovatelný.

2.3 Krystalizace

Využíváme ji zejména pro látky, jejichž rozpustnost je výrazněji závislá na teplotě. Je-li rozpustnost látky při vyšší teplotě větší než při teplotě nižší, postačí roztok ochladit a rozpouštěná látka vykrystalizuje v důsledku menší rozpustnosti. Pokud rozpustnost určité sloučeniny na teplotě příliš závislá není, je nezbytné dosáhnout koncentrace odpovídající přesycenému roztoku odpařením části rozpouštědla a po vykrystalování odpovídajícího podílu sloučeniny v zahušťování roztoku pokračovat. Vyloučené krystaly oddělujeme od matečného louhu zpravidla filtrací, někdy je však účelné využít dekantaci nebo odstředování.

Úkol: Krystalizaci z vodného roztoku přečistíte kyselinu trihydrogenboritou.

Kyselina trihydrogenboritá se obvykle připravuje rozkladem boraxu, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kyselinou chlorovodíkovou v horkém vodném roztoku:



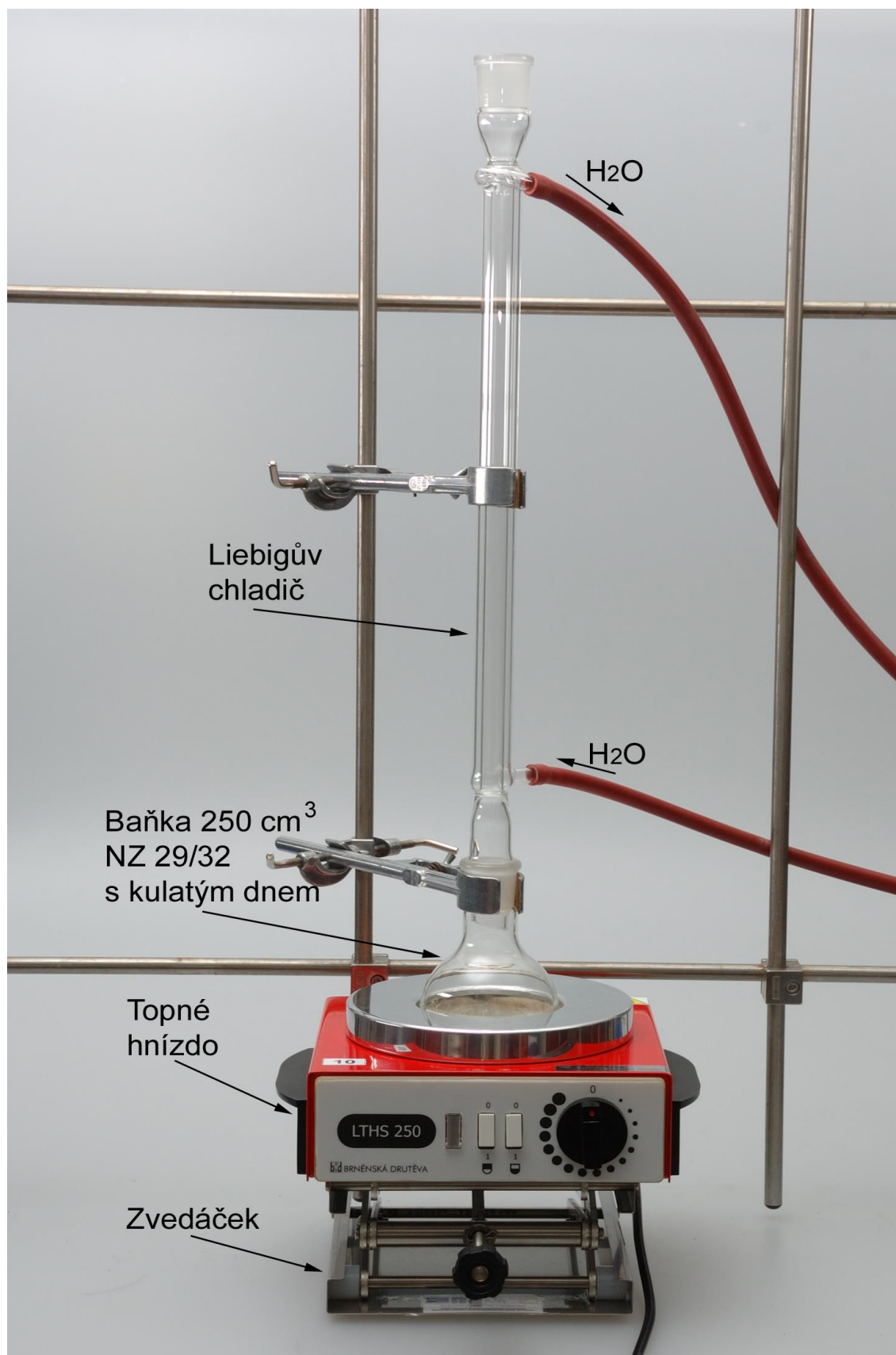
Ochlazením získaného roztoku na teplotu blízkou 0 °C kyselina boritá, jejíž rozpustnost výrazně závisí na teplotě, z roztoku vykrystaluje, zatímco NaCl, jehož rozpustnost ochlazením poklesne jen málo, zůstane rozpouštěn. Po odfiltrování krystalické H_3BO_3 tak získáme preparát, který bude na povrchu znečištěn chloridem sodným. Chlorid sodný můžeme odstranit rekrystalizací H_3BO_3 . Objem vody přitom volíme tak, aby se surová kyselina boritá právě rozpustila při teplotě 80 °C. Poté roztok ochladíme na teplotu 2 – 5 °C a vykrystalovanou kyselinu odfiltrujeme.

Tabulka 3-1 Rozpustnost NaCl a H_3BO_3 (g/100 g H_2O)

t (°C)	0	20	60	100
NaCl	35,70	36,00	37,30	39,80
H_3BO_3	2,66	5,04	14,81	40,25

Pracovní postup

- Do 250ml baňky s kulatým dnem a zábrusem NZ 29/32 nasypte 10,0 g H_3BO_3 znečištěné chloridem sodným a vložte varný kamínek.
- Odměrným válcem odměřte 75 cm³ vody a přilijte ji do baňky, kterou svorkou uchyťte na stojan tak, aby se pod ní vešlo topné hnízdo a zvedáček.
- Na baňku připevněte chladič opatřený hadicemi a uchyťte svorkou na stojan. Přívodní hadici připojte na olivku centrálního okruhu chladicí vody, druhou hadici vložte do odpadního kanálku vaničky pracovního stolu.
- Do chladiče pusťte mírný proud vody. Po překontrolování, zda jsou hadice správně připojeny, vložíme pod reakční baňku topné hnízdo se zvedáčkem. Upravíme výšku zvedáčku tak, aby baňka byla volně zasazena do topného hnízda asi 0,2 cm nad sítkou (obr 2-19).
- Topné hnízdo zapojte do sítě, zapněte a nastavte ohřev na maximum. Těsně před varem kapaliny zmírněte ohřev. Během zahřívání sledujte zpětný tok rozpouštědla tzv. reflux.
- Po rozpouštění H_3BO_3 její horký roztok (70 – 75 °C) přelijte do 100 cm³ kádinky.
- Roztok ochladte v ledové lázni na teplotu 2 – 5 °C, vyloučenou H_3BO_3 odfiltrujte na fritě a vysušte v sušárně při 100 °C.
- Na předvážkách zjistěte výtěžek krystalizace, který porovnejte s teoreticky nejvyšším možným výtěžkem, vypočteným z tabelovaných údajů o rozpustnosti H_3BO_3 ve vodě. Rozhodněte, zda i po této rekrystalizaci bude H_3BO_3 znečištěná chloridem sodným.



Obr 2-19 Aparatura pro zahřívání těkavých kapalin (reflux)

2.4 Sušení

Sušení představuje v chemické laboratoři poměrně častou operaci, která se podle účelu může značně lišit způsobem provedení. V preparativní chemii sušíme izolované sloučeniny, které zbavíme zbytku vody umístěním do exsikátorů nad vhodná vysoušedla. Pokud preparáty obsahují zbytky nevodných rozpouštědel, raději je odpaříme ve vakuu. Často se také suší inertní plyny, jako je dusík či argon, které se využívají pro vytváření ochranné atmosféry při manipulaci s látkami citlivými vůči kyslíku nebo vzdušné vlhkosti. Při práci s takovými sloučeninami je samozřejmě také zapotřebí pečlivě vysušit nevodná rozpouštědla, v nichž se tyto látky rozpouštějí. Pro tento účel se využívá celá řada různých vysoušedel, která se liší svou sušicí účinností i kapacitou. Pro jednotlivá rozpouštědla, resp. skupiny chemicky příbuzných rozpouštědel, existují podrobné procedury, které zahrnují také současné čištění rozpouštědel od nežádoucích příměsí.

Sušicí procedura zpravidla zahrnuje přidání odpovídajícího množství vysoušedla k sušené kapalině, které se po několika hodinách až dnech oddělí dekantací nebo filtrací. Čistá kapalina se poté předestiluje za vyloučení přístupu vzdušné vlhkosti. Alternativní postup představuje pomalý průtok předsušeného rozpouštědla kolonou naplněnou aktivovaným oxidem hlinitým nebo molekulovým sítem.

V tomto cvičení si prakticky vyzkoušíme první způsob a z důvodu názornosti použijeme jako vysoušedlo bezvodý CuSO_4 (bílý prášek), který přijetím vody přechází na modře zbarvený krystalický pentahydrát $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Úkol: Vysušte organické rozpouštědlo pomocí bezvodého CuSO_4 .

Pracovní postup

- Jako vysoušedlo použijte bezvodý síran měďnatý, jenž je uložen ve Schlenkově baňce obr 2-20. Aby se předčasně nehydratoval vzdušnou vlhkostí, otvírejte baňku při odběru pouze krátkodobě a pod ochranou proudu suchého dusíku.
- Do zkumavky se šroubovým uzávěrem špachtličkou nadávkujte cca 0,3 g CuSO_4 a jeho množství zvažte na předvážkách. Poté pomocí suché pipety nebo PE injekční stříkačky přidejte 10 cm³ acetonu, zkumavku uzavřete a obsah opakovaně protřepejte.
- Pokud po usazení vysoušedla nebude patrný ve zkumavce žádný bílý CuSO_4 , přidejte do zkumavky ještě 0,1 – 0,2 g vysoušedla a opět dobře protřepejte.
- Je-li po usazení rozpouštědla zřejmé, že určitá část CuSO_4 již zůstala beze změny, dekantujte vysušený aceton do druhé zkumavky obsahující dalších 0,1 – 0,2 g bezvodého CuSO_4 . Nezbarví-li se alespoň na povrchu modře, je proces sušení ukončen. Neznamená to však, že aceton je již zcela bezvodý, protože sušicí schopnost CuSO_4 je poměrně nízká. Mnohem vyššího stupně vysušení by bylo možné dosáhnout např. použitím bezvodého CaSO_4 .

Poznámka: Experiment nutno provádět v digestoři. Vdechování acetonových par je zdraví škodlivé, aceton je hořlavinou 1. třídy a se vzduchem tvoří jeho páry **výbušnou směs**.



Obr 2-20 Ukázka Schlenkovy nádoby s jehlovým ventilem

3 SEPARACE TUHÉ A KAPALNÉ FÁZE

Pevné reakční produkty, které získáváme při chemické syntéze, buď zůstávají rozpuštěné v použitém rozpouštědle anebo se z reakční směsi vylučují jako tuhé látky. V prvním případě můžeme docílit jejich vyloučení z roztoku jeho zahuštěním a následnou krystalizací, popř. srážením nebo vysolením. Pro vlastní oddělení tuhých látek z kapalně fáze můžeme využít některou z následujících separačních technik: dekantaci, filtraci za atmosférického či sníženého tlaku nebo odstředění.

3.1 Dekantace

Dekantace je jednoduchá separační technika, která je založena na skutečnosti, že tuhá fáze, má-li větší hustotu než fáze kapalná, v důsledku gravitace sedimentuje ke dnu nádoby. Čirý roztok nad sedimentem se poté opatrně odlije nebo odsaje evakuovanou násoskou. Dekantaci lze několikrát opakovat vždy s čistým rozpouštědlem, takže se zbavíme valné části nežádoucích rozpuštěných nečistot. K závěrečné separaci tuhé fáze je však účelné využití některé filtrační techniky, které umožňují dokonalejší oddělení kapaliny.

3.2 Gravitační filtrace za atmosférického tlaku

Filtrace za atmosférického tlaku patří mezi nejužívanější laboratorní separační metody. Pro oddělení tuhé fáze (sraženiny, krystalů v matečném louhu či mechanické nečistoty) od fáze kapalně se užívá více druhů filtračního materiálu (papír, papír ze skelných vláken, textilní filtry), které se vkládají do různých typů nálevek. Vlastní filtrace se uskutečňuje v důsledku působení gravitace na kapalinu, která proniká póry filtru a je zachycována v jímadle. Probíhá poměrně pomalu a je užívána zejména při odstraňování menších množství tuhé fáze z roztoků a jiných kapalin. Při použití vyhřívaných nálevek je možné filtrovat také horké roztoky a udržovat jejich teplotu na požadované úrovni.



Obr 2-21 Aparatura pro filtraci za atmosférického tlaku

Úkoly:

1. Přes hladký a skládaný papírový filtr přefiltrujte po 50 cm³ suspenze Fe₂O₃ ve vodě a sledujte rozdílnou rychlost filtrace na jednotlivých filtrech.
2. Filtraci téže suspenze proveďte také přes hladký filtr na žebrované filtrační nálevce a změřte dobu potřebnou k filtraci.

Pracovní postup

- Na stojan uchyťte filtrační kruh, do kruhu vsuňte filtrační nálevku a pod nálevku postavte kádinku tak, aby se stopka nálevky dotýkala stěny kádinky (obr 2-21).
- Vystříhnete z archu filtračního papíru filtr, upravte jej do žádané podoby, vložte ho do nálevky a navlhčete jej vodou ze stříčky.
- Do kádinky odměřte odměrným válcem 50 cm³ roztřepané suspenze Fe₂O₃ ve vodě a přefiltrujte ji přes hladký filtr.
- Pokud je sraženina Fe₂O₃ příliš jemná a bude filtrem zčásti procházet, zopakujte filtraci s hustým filtrem pro kvantitativní analýzu o velikosti pórů < 3 μm.
- Stejně objemy suspenze postupně přefiltrujte také skládaným filtrem a pomocí žebrované filtrační nálevky. Ve všech případech zaznamenejte dobu potřebnou k filtraci.
- Filtráty vylijte do výlevky, filtry vhodte do nádoby na chemický odpad a použité sklo umyjte.

3.3 Podtlaková filtrace na Büchnerově nálevce

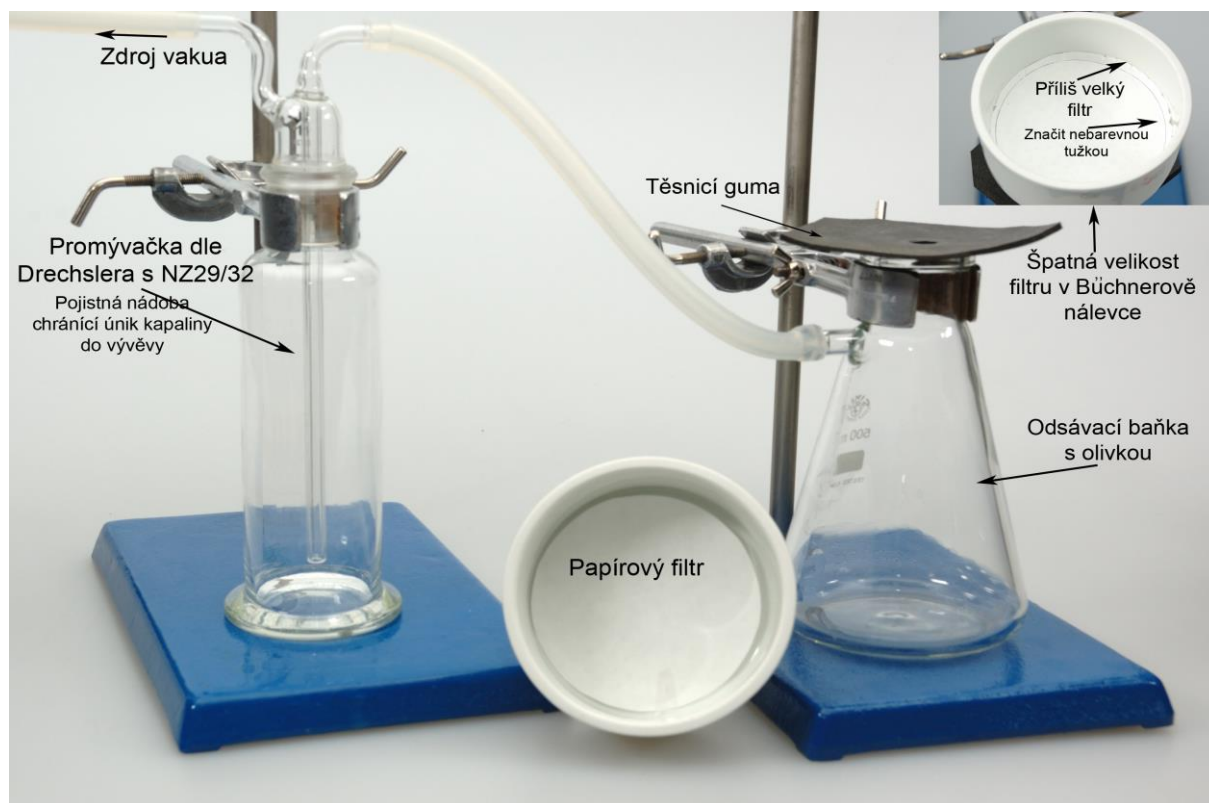
Filtrační proces lze značně urychlit, jestliže působení gravitace na kapalinu ještě doplníme rozdílem tlaků na obou stranách filtru. V laboratorní praxi to většinou realizujeme snížením tlaku pod filtrem. Jedná se o tzv. podtlakovou filtraci neboli odsávání, k němuž obvykle využíváme vodní nebo membránové vývěvy. Vedle filtračního papíru se používají i jiné porézní materiály jako jsou průlinčité destičky ze sintrované skleněné drtě, tzv. frity, nebo membrány z plastů. Papírové a membránové filtry se vkládají do porcelánové Büchnerovy nálevky opatřené dírkovanou opěrnou destičkou, frity bývají obvykle vtaveny do nuče, což je vhodně tvarovaná skleněná nálevka.

Potřebný podtlak (postačí vakuum 100 – 200 Torr) pro filtraci vytváříme odsáváním vzduchu z tlustostěnných odsávacích baněk, do jejichž hrdla se umísťuje nuč nebo Büchnerova nálevka obvykle utěsněná podložkou z pěnové pryže nebo kuželovitým pryžovým těsněním.

Úkol: Oddělte BaSO_4 z vodného roztoku KMnO_4 filtrací za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce.

Pracovní postup

- Sestavte aparaturu pro filtraci za sníženého tlaku pomocí Büchnerovy nálevky (obr 2-22).
- Na stojan upevněte svorku s držákem a do držáku uchyťte odsávací baňku. Na ni nasadte Büchnerovu nálevku opatřenou těsnicí pryžovou podložkou. K odsávací baňce připojte hadici od centrálního rozvodu vakua.
- Vložte a ovlhčete správně vystřížený filtr. Vodu použitou k ovlhčení filtru krátce odsajte a vylijte z odsávací baňky.
- Zapojte opět vakuum a rychle a rovnoměrně na celou plochu filtru nalijte promíchanou suspenzi BaSO_4 (asi 10 g) v 100 cm³ vodě obarvené **jedním velice malým** krystalkem KMnO_4 .
- Roztok odsajte a z odfiltrovaného BaSO_4 pomocí vhodné skleněné zátky nebo kádinky vytlačte matečný louh. Jestliže po odsátí matečného louhu zůstane BaSO_4 znečištěn, proveďte jeho promytí.
- Filtrát vylijte do speciální nádoby na odpad, odsátý BaSO_4 i s filtrem nechte vysušit při 110 °C, zvažte vysušený BaSO_4 a uchovejte jej v určené nádobě. Filtr odložte do nádoby na chemický odpad.



Filtrace za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce

Obr 2-22 Aparatura pro filtraci za sníženého tlaku

3.4 Filtrace za sníženého tlaku na skleněné nuči

Úkol: V nasyceném manganistanovém roztoku nerozpuštěný kamenec draselno-hlinitý, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, odfiltrujte na skleněné nuči.

Pracovní postup

- Do 100 cm³ kádinky odměřte 30 cm³ vody, vhod'te **velmi malé zrníčko** KMnO_4 a mícháním vytvořte světle růžový roztok.
- Přidejte asi 12,0 g kamence draselno-hlinitého $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ a intenzivním mícháním připravte nasycený roztok $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ při teplotě laboratoře. Přibližně 2/3 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zůstanou nerozpuštěny.
- Na stojan připevněte svorku s držákem a do držáku uchyťte odsávací baňku. Na ni nasad'te nuč opatřenou těsnicí pryžovou podložkou. K odsávací baňce připojte hadici od centrálního rozvodu vakua.
- Suspenzi látky nalijte na fritu a otevřete ventil rozvodu vakua.
- Nechte odsát matečný louh a jeho zbytek vytlačte z krystalků vhodným předmětem. Je-li třeba, proved'te promytí krystalů na fritě **ledovou vodou (0-5 °C)**.
- Filtrát vylijte do výlevky, vlhký a čistý $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ sesypte do speciální nádoby.

3.5 Promývání sraženiny nebo krystalů na filtru

Promývání sraženin nebo krystalů zadržaných na filtru představuje důležitou operaci, při které z povrchu tuhé fáze odstraňujeme zbytky matečného louhu. Promývání se zpravidla provádí čistým rozpouštědlem a je účinnější, provádí-li se vícekrát menším množstvím promývacího roztoku. Množství rozpouštědla použitého k promývání by mělo být co nejmenší, aby nedocházelo k rozpouštění izolované látky na filtru. Její rozpustnost můžeme většinou omezit snížením teploty promývací kapaliny. Na papírovém filtru v kuželovité nálevce se promývání provádí pouhým nalitím promývací kapaliny na zachycenou tuhou fázi – sraženinu nemícháme, protože by mohlo dojít k protržení filtru.

Pracovní postup při promývání na nuči

- Po odsátí tuhého produktu ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) odpojte přívod vakua od odsávací baňky.
- Pevnou látku na filtru převrstvěte ledovou destilovanou vodou, směs promíchejte tyčinkou a vzniklou suspenzi po připojení vakua rychle odsajte.
- Pomocí zátky nebo malé kádinky vytlačte z krystalků veškeré zbylé rozpouštědlo. V případě potřeby promytí zopakujte.



Filtrace za sníženého tlaku na skleněné nuči (fritě)

Obr 2-23 Aparatura pro filtraci za sníženého tlaku

4 DESTILACE

K rozdělení směsi navzájem mísitelných kapalin s rozdílnou teplotou varu anebo k oddělení rozpouštědla od netěkavé látky v něm rozpuštěné lze s výhodou využít destilace. Možnost rozdělení směsi závisí na velikosti rozdílů v teplotách varu jejich složek. Prostou destilací lze od sebe dobře oddělit kapaliny, je-li rozdíl v jejich teplotách varu alespoň 150 °C, při rozdílu větším než 80 °C je možné pokusit se o rozdělení pomocí frakční destilace a při rozdílu menším než 80 °C je nutné využít k dělení rektifikaci na koloně. V tomto cvičení se omezíme na demonstraci využití prosté destilace k oddělení části rozpouštědla z roztoku netěkavé soli, tedy k zahuštění roztoku.



Jednotlivé části destilačního mostu + destilační most

Obr 2-24 Části destilační aparatury

4.1 Prostá destilace za atmosférického tlaku

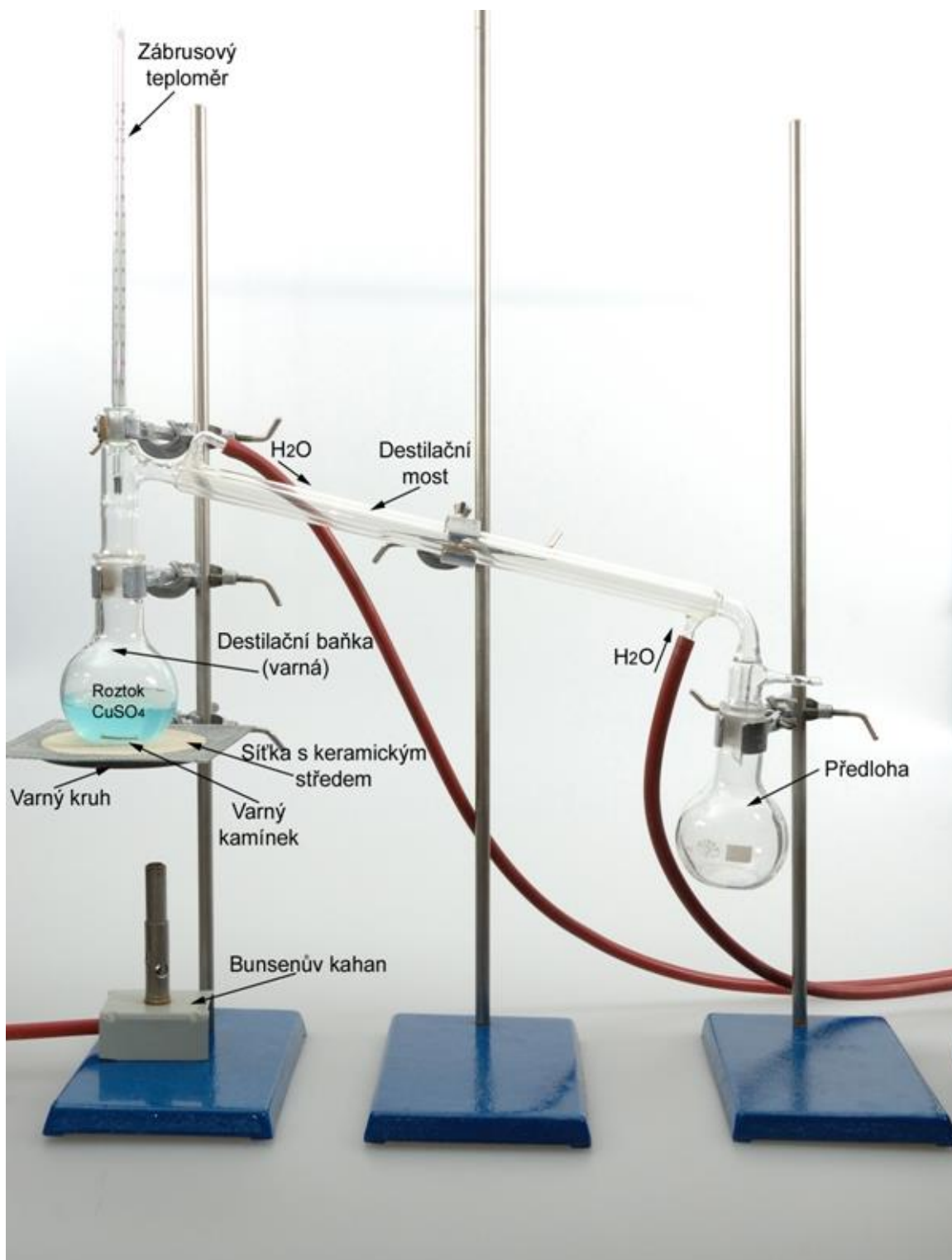
Úkoly:

1. Na jednoduché destilační aparatuře oddestilujte přibližně 10 až 20 cm³ vody z vodného roztoku modré skalice.
2. Změřte index lomu destilátu Abbého refraktometrem a porovnejte ho s tabelovaným indexem lomu destilované vody.

Pracovní postup

- Na analytických vahách zvažte s přesností 1.10^{-4} g prázdnou navažovací lodičku a váhy vynulujte tlačítkem TARA nebo ZERO.
- Prázdnou lodičku přesuňte na předvážky, vytárujte ji a navažte přibližně 1,5 g CuSO₄·5H₂O.
- Přesnou navážku zjistíte po přenesení lodičky s navážkou zpět na vynulované analytické váhy (obr 2-2).
- Navážku z lodičky kvantitativně spláchněte do 250ml varné baňky vodou ze stříčky, přidejte 100 cm³ deionizované vody a modrou skalici rozpust'te intenzivním mícháním tyčinkou. Přidejte varný kamínek.
- Sestavte aparaturu podle obrázku 2-25.
- Na stojan postavte kahan a nad kahan do vhodné výšky uchyťte žihací kruh se sítkou.
- Na sítku položte varnou baňku s roztokem skalice modré a připevněte ji svorkou a držákem na stojan.
- K chladiči destilačního mostu připojte hadice pro přívod a odvod vody. Mírně namažte zábrus destilačního nástavce.
- Na baňku nasad'te destilační most a upevněte ho svorkou za zábrus NZ14 destilačního nástavce a v polovině délky chladiče k dalšímu stojanu.
- Na alonž destilačního mostu připojte zábrusovou baňku s rovným dnem (předlohu), kterou pevně připojíte na další stojan. Do zábrusu destilačního nástavce zasuňte zábrusový teploměr a nastavte přiměřený průtok chladicí vody.

- Baňku s roztokem CuSO_4 zahřívejte kahanem a po předestilování přibližně 10 – 20 cm³ kapaliny odečtete teplotu par odcházejících do chladiče a zahřívání ukončete.
- Po vychladnutí aparaturu rozeberte, destilát v předloze vytemperujte ve vodní lázni na teplotu 20 °C.
- Index lomu destilátu změřte Abbého refraktometrem a porovnejte jej s tabelovanou hodnotou indexu lomu destilované vody (měření indexu lomu viz 2.8.1).
- Zbylý roztok CuSO_4 nalijte do lahve označené „ CuSO_4 – zbytky“.



Obr 2-25 Aparatura pro destilaci za atmosférického tlaku

4.2 Zahušťování roztoku pomocí vakuové odparky

V průběhu chemických syntéz i jiných chemických operací často vznikají zředěné roztoky látek. Pokud chceme rozpuštěné látky z roztoku izolovat, je nutné nadbytek rozpouštědla odstranit. Nejobvyklejší metodou je jeho oddestilování za normálního nebo sníženého tlaku. Jedná-li se o větší množství roztoku, lze jeho zahuštění urychlit pomocí vakuové rotační odparky. Při práci s vakuovou odparkou je třeba dodržovat zásady práce za sníženého tlaku.

Úkol: Z roztoku komplexu acetylacetonátu (acac) železitého $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ v acetonu odpařte za sníženého tlaku přibližně polovinu rozpouštědla.

Pracovní postup

- Odměřte odměrným válcem 100 cm^3 roztoku $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ v acetonu a přelijte ho do baňky s kulatým dnem o objemu 250 cm^3 .
- Baňku připojte k vakuové rotační odparce, zapněte rotaci, zkontrolujte přívod chladicí vody a za tlaku asi 113 Torr oddestilujte z $30 \text{ }^\circ\text{C}$ teplé vodní lázně asi polovinu rozpouštědla.
- Po oddestilování požadovaného množství rozpouštědla vypněte zahřívání vodní lázně a destilační baňku zdvihněte nad její hladinu. Zastavte vývěvu.
- Otevřete zavzdušňovací kohout a vyčkejte, až se tlak v odparce vyrovná s atmosférickým tlakem (ustane syčení). Některé vývěvy mají zabudovaný automatický zavzdušňovací systém a po stisknutí tlačítka STOP vývěva aparaturu sama zavzdušní. Vypněte rotaci baňky. Po zavzdušnění destilační baňku odpojte od odparky. Zastavte proudění chladicí vody.
- Destilační zbytek a destilát přelijte před ukončením cvičení zpět do zásobní lahve, destilační baňku na konci cvičení vypláchněte acetonem a ponechte na vzduchu vyschnout.



Obr 2-26 Vakuová rotační odparka s membránovou vývěvou

5. EXTRAKCE

Extrakční metody (z lat. extrahere – vytáhnout) jsou založené buď na vyluhování látek z tuhé směsi rozpouštědlem (macerace, digesce, perkolace) nebo na rozdílné rozpustnosti látky ve dvou vzájemně nemísitelných rozpouštědlech, která jsou vzájemně v kontaktu (vytřepávání, kontinuální extrakce z kapaliny do kapaliny – perforace).

5.1 Vytřepávání

Vytřepávání v dělicí nálevce se používá jako separační metoda pro izolaci pevných látek, jež jsou z roztoku extrahovány jiným rozpouštědlem, které se s roztokem nemísí. Proto se po ukončení vytřepávání vytvářejí dvě oddělené vrstvy, které můžeme z dělicí nálevky postupně odpusťt kohoutem ve spodní části nálevky.

Úkol: Pomocí vytřepávání v dělicí nálevce extrahujte jod z vodného roztoku do dichlormethanu.

Pracovní postup

- Překontrolujte a seřídte těsnost teflonového kohoutu na dělicí nálevce.
- Na stojan uchyťte svorku s držákem a do držáku upevněte dělicí nálevku. Místo držáku lze rovněž použít filtrační kruh, do kterého dělicí nálevku vložíte (obr 2-27).
- Pod nálevku umístěte prázdnou kádinku vhodné velikosti jako pojistnou nádobu proti případnému úniku obsahu dělicí nálevky uvolněným kohoutem.
- Do dělicí nálevky nalijte roztok 0,02 g KIO_3 a 0,11 g KI v 15 cm^3 vody, přidejte 2 cm^3 5% H_2SO_4 a protřepejte. K hnědému roztoku jodu poté přidejte 10 cm^3 CH_2Cl_2 .
- Dělicí nálevku uzátkujte, sundejte ji ze stojanu a obsah baňky několikrát důkladně protřepejte. Vytřepávání opakujte, dokud se fialové zbarvení dichlormethanové vrstvy nepřestane prohlubovat. **Při vytřepávání nezapomeňte vyrovnávat tlak v dělicí nálevce pootevřením kohoutu.**
- Po ukončení vytřepávání dělicí nálevku uchyťte znovu do stojanu a vyčkejte, až se obě vrstvy oddělí.
- Dělicí nálevku poté odzátkujte a roztok I_2 v CH_2Cl_2 , jenž tvoří spodní vrstvu, opatrně odpusťte do suché kádinky. Do další kádinky vylijte horní vodnou vrstvu přes zábrus dělicí nálevky.
- Roztok I_2 v CH_2Cl_2 i zbytek vodného roztoku I_2 nalijte do označené láhve, použité sklo vypláchněte ethanolem označeným. "Pro umývání skla" a pouze skleněné části nálevky dejte sušit do sušárny na sklo.



Různé možnosti uchycení dělicí nálevky

Obr 2-27 Dělicí nálevka + ukázka těsnících prvků teflonového kohoutu

5.2 Extrakce tuhé fáze v Soxhletově ekstraktoru

Extrakce pomocí Soxhletova extrakčního přístroje je vhodná metoda pro izolaci určité látky ze směsí látek v případě, že tato látka je v použitém rozpouštědle jen málo rozpustná a jiné rozpouštědlo použít nemůžeme nebo neexistuje.

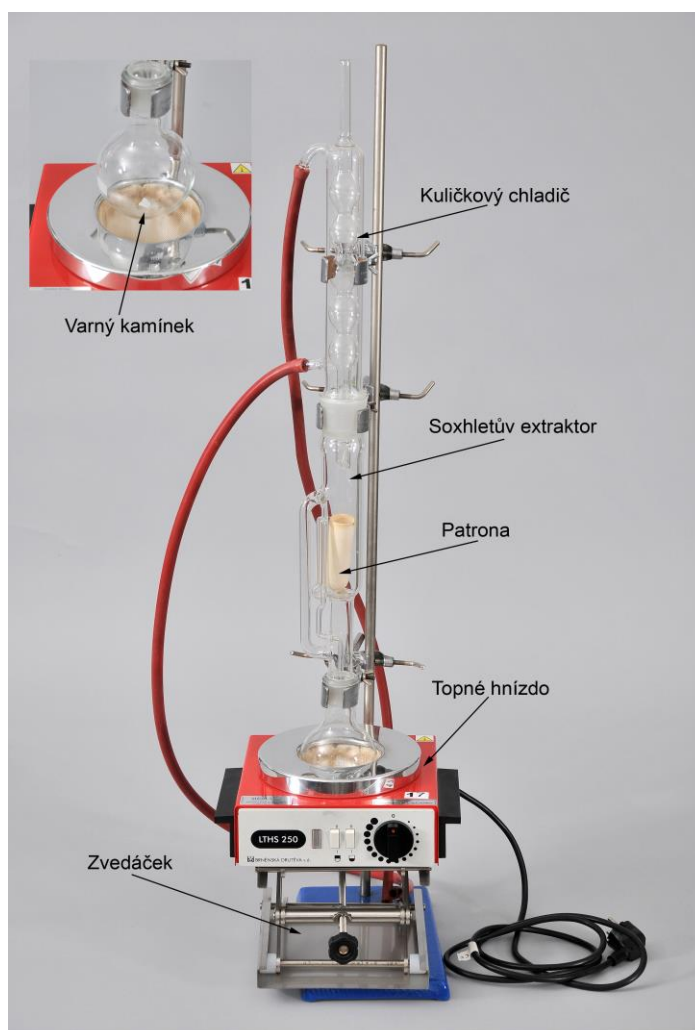
V extraktoru probíhá extrakce látky umístěné v extrakční patroně horkým rozpouštědlem, které kondenzuje ve zpětném chladiči. Z extraktu, který stéká do varné baňky, se rozpouštědlo opět hned odpařuje, takže extrakce je kontinuálně prováděna stále čistým rozpouštědlem. Probíhá-li extrakce dostatečně dlouho, můžeme získat malé množství poměrně koncentrovaného roztoku, z něhož lze vyextrahovanou látku získat odpařením rozpouštědla, vysrážením nebo vykrystalováním z ochlazeného extraktu.

Úkoly:

Ze směsi látek vyextrahujte horkým ethanolem alizarin.

Pracovní postup

- Na stojan upevníte 250 cm³ destilační baňku (kulaté dno) dostatečně vysoko tak, aby se pod ní dalo umístit topné hnízdo položené na přizvednutém zvedáčku. Do baňky nalijte 170 cm³ ethanolu, vložte varný kamínek.
- Na kuličkový chladič upevníte hadice, které napojíte na okruh chladicí vody.
- Do papírové extrakční patrony nasype přibližně 5 gramů směsi obsahující alizarin a vsuňte ji do extraktoru. Soxhlet nasadíte na baňku a připojíte kuličkový chladič. Do chladiče pusťte mírný proud vody, zkontrolujeme těsnost hadic. Vnořte baňku do topného hnízda, na kterém nastavte maximální intenzitu ohřevu. Po dosažení varu snižte intenzitu zahřívání tak, aby kondenzovaný ethanol rychle odkapával z chladiče do patrony.
- Nechte proběhnout 2x extrakční proces. Během experimentu pozorujte barevné změny v extrakční komoře Soxhletu. Poté ukončete zahřívání, právě když extrakt přeteče do baňky.
- Rychle odstavte topné hnízdo a celou aparaturu nechte zchladnou. Chladnutí můžete urychlit ponořením baňky do studené vody.
- Z extraktoru vyjměte papírovou patronu a dejte ji i se zbytkem směsi na Petriho misce vysušit do sušárny. Vysušený zbytek po extrakci vysypte do odpadní nádoby. Suchou patronu vraťte na místo. Extrakt vylijte do odpadní nádoby. Soxhletův extraktor a baňku vypláchneme ethanolem a dejte vysušit do sušárny.



Soxhletův extraktor

Obr 2-28 Extrakce pomocí Soxhletova extraktoru

Poznámka

Je-li na extraktoru uveden objem 150 cm³, použijeme 170 cm³ vody. Pokud budete používat extraktor o větším objemu (250 cm³), odměřte do 500 cm³ varné baňky 300 cm³ vody.

6 SUBLIMACE

Sublimace, podobně jako destilace, patří mezi základní metody čištění a separace látek. Je to proces, kdy tuhá látka při zahřívání přechází přímo do skupenství plynného, aniž by tála, a při ochlazení její páry opět přímo kondenzují na tuhou fázi. U látek, které není možné sublimovat za normálního tlaku, protože mají nedostatečnou tenzi par nebo se při vyšší teplotě rozkládají, lze sublimaci uskutečnit za tlaku sníženého jako tzv. sublimací vakuovou.

6.1 Sublimace za sníženého tlaku

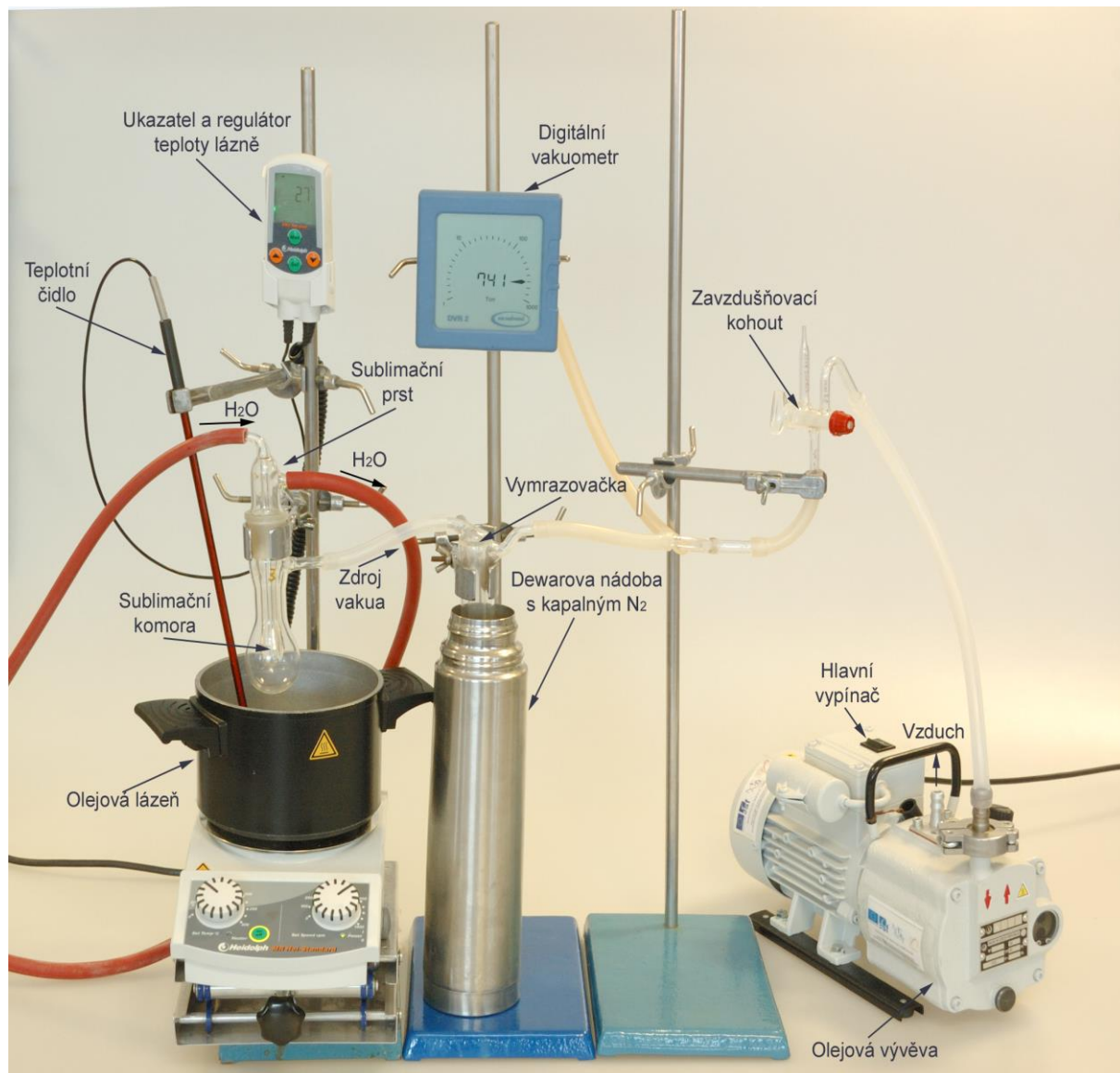
Úkol: Přesublimujte ve vakuu surový SnI_4 a určete jeho teplotu tání před i po sublimaci.

Pracovní postup

- Sestavte aparaturu podle obrázku 2-29.
- Do baňky sublimačního aparátu nasypete asi 2 g surového SnI_4 .
- 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 vymrazovací nádobu chlazenou kapalným N_2 , vývěvu zapněte a nastavte požadovaný tlak 1 Torr v režimu „*Pump down*“. Použijete-li olejovou vývěvu, sledujte tlak v aparatuře vakuometrem DVR 2 (obr 2-14).
- Pozorujte, jak se v průběhu sublimace na chladicím prstu usazují oranžové krystalky SnI_4 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_4 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_4 dobře rozpustný. Sublimační komoru i chladicí prst dejte vysušit do sušárny.
- Kapiláru s SnI_4 zatavte mikrokahanem a podle postupu uvedeného v 1.5.2 určete na Boëtiově bodotávku teplotu tání přesublimovaného vzorku. Zjištěnou teplotu tání porovnejte s tabelovanou hodnotou pro SnI_4 .

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.



Obr 2-29 Sublimační aparatura s olejovou vývěvou jako zdrojem vakua

7 JEDNODUCHÉ APARATURY PRO CHEMICKOU SYNTÉZU

7.1 Aparatury pro generaci plynů v laboratoři

Plyny se v laboratoři používají, buď jako reaktanty při syntézách anebo k vytváření ochranné atmosféry prosté vody nebo kyslíku. Většinu plynů je sice možno v dnešní době nakoupit v tlakových lahvích, některé jsou však poměrně drahé a rovněž zakoupení odpovídajících redukčních ventilů a navazujících armatur vyžaduje značné náklady. Nelze také přehlédnout, že manipulace i skladování jednotek až desítek kilogramů často silně toxických a korozivních plynů představuje nemalá bezpečnostní rizika. Z těchto důvodů se občasná potřeba malých množství plynů často řeší jejich přípravou přímo na místě okamžité spotřeby a pouze v nezbytném množství. Na rozdíl od pevných či kapalných látek však plyny nelze snadno skladovat, a proto postup jejich přípravy musí umožňovat plynulý a regulovatelný vývoj. Nejčastěji se pro tyto účely využívá jednoduchá aparatura skládající se ze zábrusové baňky a přikapávací nálevky, z níž se k pevnému nebo kapalnému reaktantu v baňce postupně přidává kapalný reagent. (Obr 2-30). Reakční směs se podle potřeby zahřívá, popřípadě míchá magnetickým míchadlem, a je-li to nutné, může být použita vícehrdlá baňka doplněná například zpětným chladičem. Vyvíjí-li se plyn reakcí mezi nějakou pevnou látkou, jež je snadno dostupná v kompaktních kouscích (např. mramor nebo granulovaný zinek) a kapalinou, lze plyn generovat také v Kippově přístroji (Obr. 2-25). Jeho hlavní předností je pohodlná regulace vývoje plynu ovládnutím výstupního kohoutu, který umožňuje reakci kdykoliv zastavit, a tak vždy odebírat pouze potřebné množství plynu.

7.1.1 Příprava plynného HCl

Úkoly:

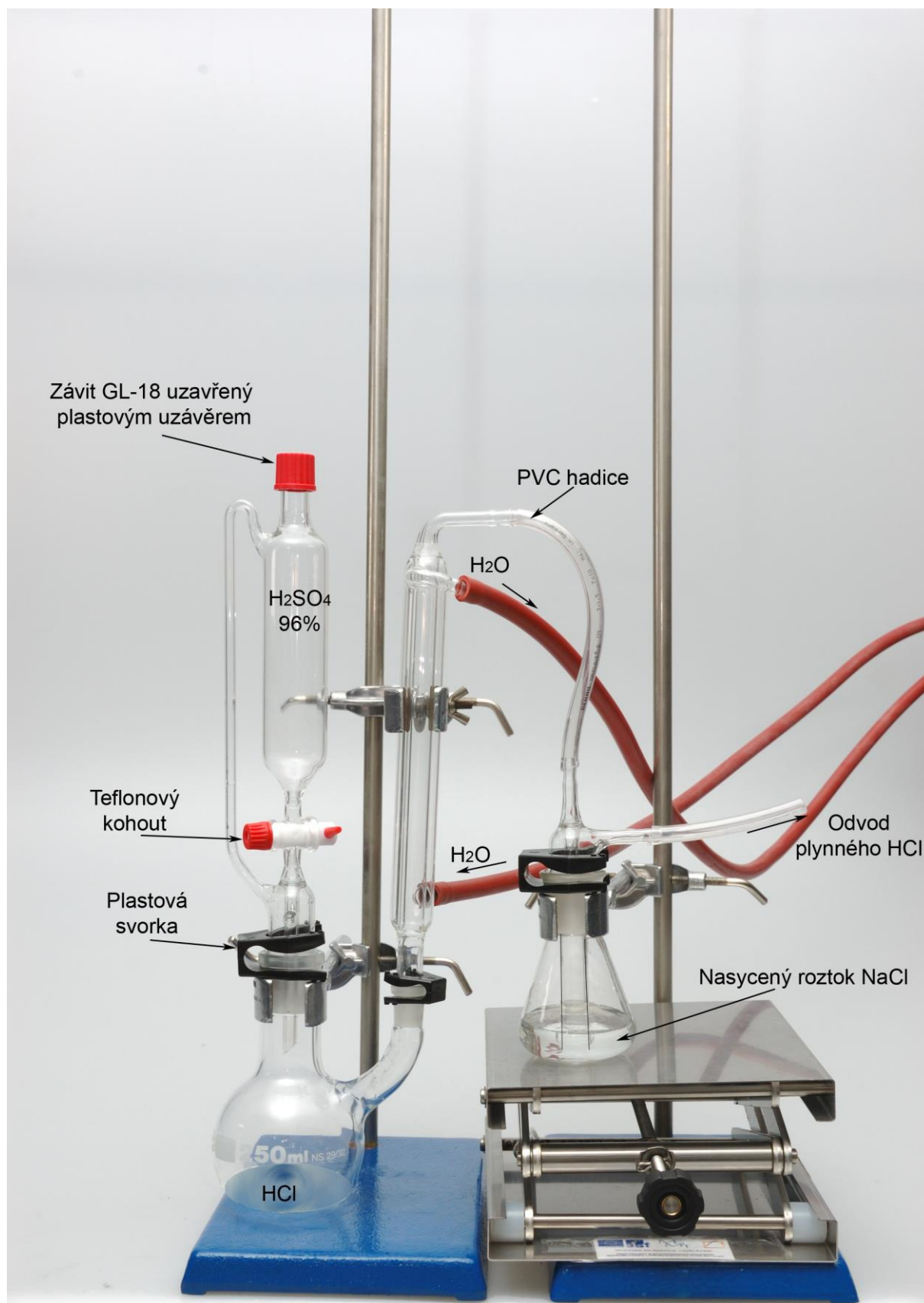
1. Dehydrataci koncentrované kyseliny chlorovodíkové 96% H_2SO_4 zajistíte plynulý vývoj plynného HCl.
2. Zaváděním HCl vysrážejte z nasyceného vodného roztoku tuhý NaCl.

Pracovní postup

- Do baňky vyvíjecí aparatury (obr 2-30) uchycené na laboratorním stojanu odměřte 40 cm^3 36% kyseliny chlorovodíkové.
- Na baňku nasad'te zpětný chladič a přikapávací nálevku opatřenou trubicí pro vyrovnání tlaku a oba zábrusy zajistíte svorkami.
- Nálevku naplňte 20 cm^3 96% H_2SO_4 a plnicí otvor se závitem GL-18 uzavřete plastovým uzávěrem.
- Trubičku pro odvod plynu z chladiče spojte PVC hadičkou se zaváděcí trubičkou, která je ponořena do 30 cm^3 nasyceného roztoku NaCl ve 100ml zábrusové Erlenmeyerově baňce.
- Kyselinu sírovou pomalu přikapávejte k roztoku HCl a vyvíjející se plyn HCl zavádějte do roztoku NaCl, kde se bude vytvářet kyselina chlorovodíková.
- V důsledku snížení rozpustnosti NaCl v roztoku kyseliny chlorovodíkové se bude postupně vylučovat krystalický NaCl.
- Vyloučený NaCl odsajte na fritě, promyjte alkoholem, vysušte a zvažte.
- Vypočítejte maximálně získatelné množství HCl za předpokladu, že dehydratace kyseliny chlorovodíkové probíhá s relativním výtěžkem 80 %.
- Kvůli omezení koroze digestoří unikajícím HCl je účelné vyloučený NaCl neizolovat.
- Z téhož důvodu by se nepohlcený HCl mohl neutralizovat zaváděním nad 5-10% roztok Na_2CO_3 v 1 litrové Erlenmeyerově baňce.

Poznámka:

Aparatura použitá pro přípravu plynného HCl představuje v syntetické chemii často užívané zařízení sestávající ze dvou nebo vícehrdlé baňky, přikapávací nálevky a zpětného chladiče, příp. i mechanického míchadla, a dalších doplňků. Umožňuje regulované mísení pevného a kapalného nebo dvou kapalných reaktantů při kontrolované teplotě.



Aparatura pro přípravu plynného HCl

Obr 2-30 Aparatura pro přípravu plynného HCl

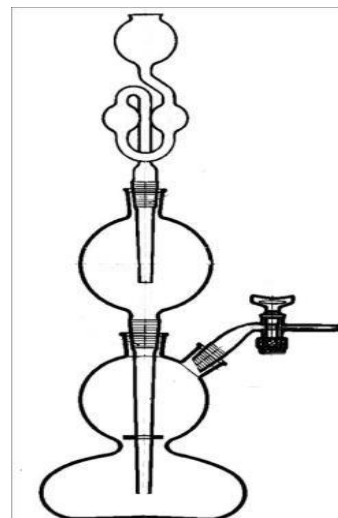
7.1.2 Vývoj plynu v Kippově přístroji

Úkoly:

1. V Kippově přístroji naplněném CaCO_3 a kyselinou chlorovodíkovou vyvíjejte plyn CO_2 .
2. Zaváděním CO_2 do 1% roztoku Ba(OH)_2 vysrážejte BaCO_3 .

Pracovní postup

- Do 50 cm^3 kádinky odměřte odměrným válcem 10 cm^3 1% roztoku Ba(OH)_2 a 10 cm^3 destilované vody.
- Otevřením plynopudného kohoutu uveďte do chodu Kippův přístroj a mírný proud vyvíjeného CO_2 zavádějte do roztoku Ba(OH)_2 .
- Pozorujte srážení bílého nerozpustného BaCO_3 a po cca 30 vteřinách kohout opět uzavřete.
- Pozorujte pohyb zředěné kyseliny v Kippově přístroji po uzavření plynopudného kohoutu a do laboratorního deníku si zaznamenejte princip jeho činnosti. Také uveďte přehled plynů, které lze v Kippově přístroji vyvíjet.



Obr 2-31 Kippův přístroj pro vyvíjení plynů

7.2 Aparatura pro zahřívání pod zpětným chladičem (reflux)

Mnohé syntézy a jiné laboratorní operace vyžadují dlouhodobé zahřívání jedné nebo více látek ve vhodném rozpouštědle při zvolené teplotě, kterou je často teplota varu rozpouštědla. Ve skutečnosti se jedná o teplotu poněkud vyšší, poněvadž zahříváme roztok a ne čisté rozpouštědlo. Hlavní výhodou však je, že tato teplota zůstává konstantní a není třeba ji nějakým způsobem regulovat. Aby se rozpouštědlo při zahřívání neodpařovalo do atmosféry, využívá se k tomuto účelu jednoduchá aparatura sestávající zpravidla z jednohrdlé destilační baňky s nasazeným zpětným chladičem. V chladiči kondenzují páry vroucího rozpouštědla, které stéká zpět do baňky (tzv. zpětný tok = reflux). Je-li třeba zajistit ochranu vroucí směsi před vzdušnou vlhkostí, lze k hornímu zábrusu chladiče připojit trubici (tzv. chlorkalciový uzávěr) naplněnou vhodným vysoušedlem, např. CaCl_2 . Míchání můžeme zabezpečit pomocí magnetické míchačky, která současně zajišťuje také ohřev baňky nebo pro baňky s obým dnem použijeme topné hnízdo vhodné velikosti.

Viz. Kapitola 2.2.3 Krystalizace, obrázek 2-19

7.3 Aparatura pro sledování teploty reakční směsi

Při syntéze organických látek se často používá jako reakční nádoba baňka s více hrdly. Hrdla umožňují přidání teploměru ke kontinuálnímu sledování teploty reakční směsi, která se mění během přidávání další látky do reakční směsi. K takovému účelu často používáme přikapávací nálevky, což jsou široké skleněné trubice opatřené na jedné straně kohoutem a na horní straně zábrusem s odpovídající zátkou. Přikapávací nálevka je spojena s reakční baňkou zábrusem, který je umístěn pod přikapávacím kohoutem.

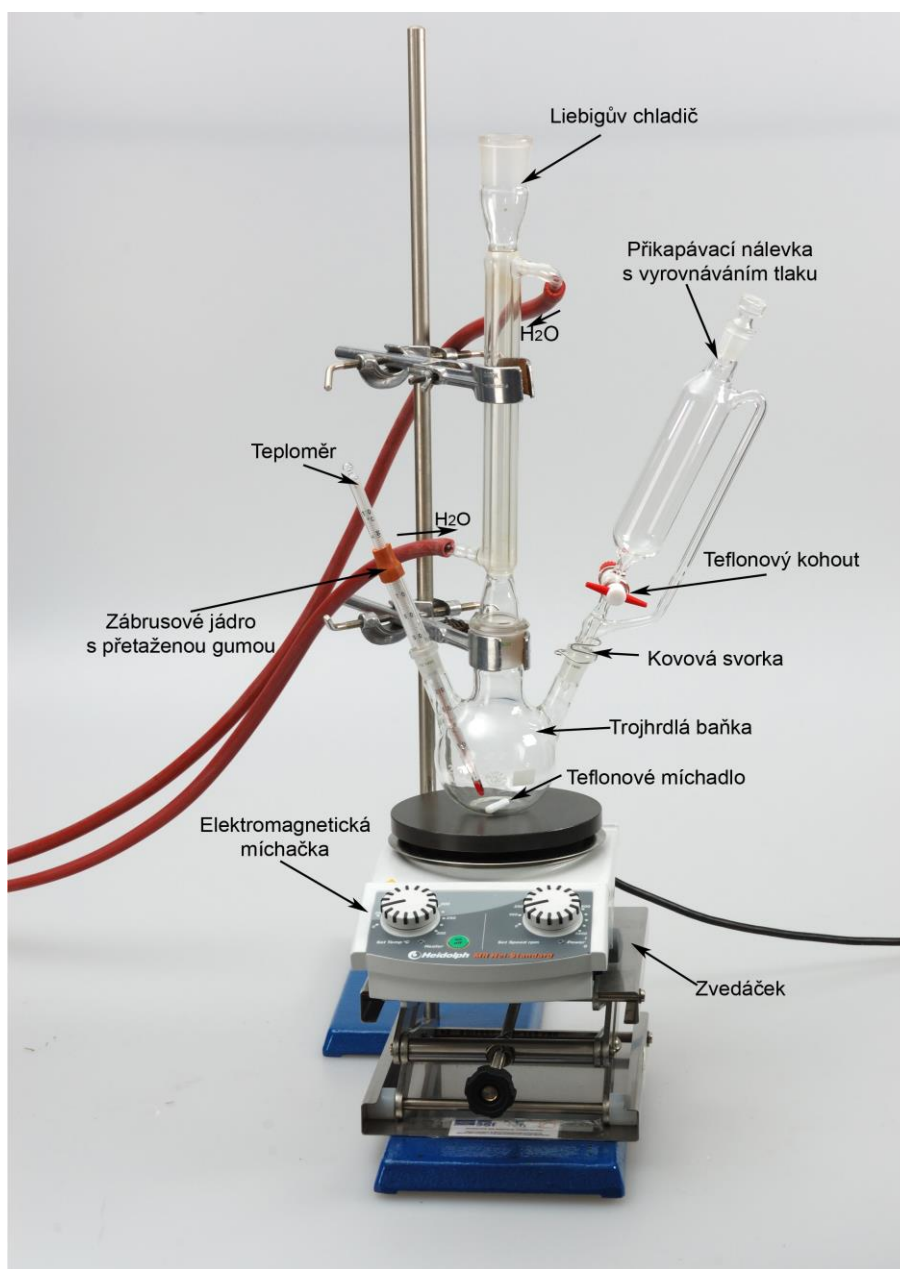
Úkoly:

1. Sestavte aparaturu pro sledování teploty reakční směsi (obr 2-32)
2. Pomocí laboratorního teploměru zjistěte teplotu vařícího ethanolu.
3. Pomocí laboratorního teploměru zjistěte teplotu vařící směsi ethanol/voda.

Pracovní postup

- Na stojan položte zvedáček a pomocí šroubu jej zvedněte asi o 10 cm. Na něj položte magnetickou míchačku.
- Do trojhrdlé baňky o objemu 250 cm^3 s rovným dnem vložte teflonové míchadlo a vlijte 50 cm^3 ethanolu, který odměříte odměrným válcem. Baňku položte na míchačku a uchyťte držákem na stojan.
- Na chladič připojte hadice pro přívod a odvod vody a zasuňte ho do prostředního zábrusu NZ 29/32 trojhrdlé baňky. Chladič ve střední části připevněte držákem a svorkou na stojan, pusťte vodu do chladiče.

- Skleněnou trubičku se zábrusem NZ 14/19 (tzv. zábrusové jádro) opatřete těsnicí gumovou hadičkou a vsuňte do něj teploměr. Takto upravené jádro vložte do jednoho z bočních zábrusů NZ14 baňky. Teploměr upravte tak, aby byl rezervoár teploměru zcela ponořen v ethanolu. Pozor – míchadélko nesmí narážet do teploměru.
- Do druhého NZ14 zábrusu zasuňte příkápávací nálevku opatřenou kovovou svorkou. Před upevněním příkápávací nálevky zkontrolujte, zda je její kohout utažen, zároveň však musí být dostatečně volný, aby se jím dalo pohodlně manipulovat. Pomocí nálevky vlejte do příkápávací nálevky (!!!zavřený kohout!!!) 50 cm³ destilované vody.
- Zapněte magnetickou míchačku, nastavte otáčky míchadélka, teplotu ohřevu na 250 °C. Počkejte, až ethanol začne vřít, odečtěte na teploměru teplotu varu.
- Potom pomalu přidejte z příkápávací nálevky vodu, počkejte, až směs začne vařit a opět odečtěte teplotu varu.
- Po vychladnutí aparaturu rozeberte. Směs ethanol/voda vylijte do odpadní láhve.



Aparatura pro sledování teploty reakční směsi

Obr 2-32 Aparatura s trojhrdlou baňkou, teploměrem a příkápávací nálevkou

8 ANALYTICKÉ A IDENTIFIKAČNÍ METODY

8.1 Refraktometrické určení indexu lomu

Index lomu kapalin je jejich charakteristickou fyzikální vlastností. Pro čisté kapaliny je, při dané teplotě a vlnové délce použitého světla, konstantou, kterou lze využít k jejich identifikaci. Tabeľované údaje pro jednotlivé kapaliny jsou uváděny zpravidla ve formě n_D^{20} , což představuje hodnotu indexu lomu měřeného při 20 °C ve světle sodíkové výbojky. Pokud byly podmínky měření jiné, je to v tabulkách uvedeno. Index lomu směsi kapalin vykazuje aditivní vlastnosti, tzn. index lomu směsi je váženým průměrem indexů lomu kapalin, které směs tvoří. Index lomu měříme na Abbého refraktometru (obr 2-33)

8.1.1 Určení indexu lomu destilované vody.

Úkol: Změřte index lomu destilované vody získané destilací vodného roztoku skalice modré a porovnejte získanou hodnotu indexu lomu s tabelovanou hodnotou.

Pracovní postup

- Tamponem namočeným v ethanolu očistíme oba hranoly Abbého refraktometru (obr 2-33) a v případě přesného měření je pomocí termostatu vytemperujeme na teplotu 20 °C.
- Na spodní hranol ve vodorovné poloze Pasteurovou pipetkou opatřenou pipetovacím prstem nebo balonkem nanese několik kapek měřené kapaliny a okamžitě na něj přitiskneme horní hranol, který zajistíme zámkem. Při správném postupu vznikne mezi hranoly souvislá vrstvička kapaliny, která nám umožní přesné změření indexu lomu. U těkavých kapalin (aceton, methanol) je třeba měřit co nejrychleji, poněvadž se rychle odpařují. V případě měření indexu lomu jejich roztoků může proto docházet k postupnému úbytku jejich koncentrace a tudíž i ke změně indexu lomu.
- Pomocí stolní halogenové lampičky a pohyblivého zrcátka nastavíme jasné a stejnoměrné osvětlení zorného pole viditelné v okuláru refraktometru. Není-li zorné pole rozděleno na dvě části barevným rozhraním, nastavíme toto rozhraní otáčením knoflíku na levém boku refraktometru. Otáčením knoflíku na pravé straně rozhraní zaostříme a odstraníme jeho barevné okolí.
- Ostré rozhraní mezi tmavou a osvětlenou částí zorného pole otáčením levého knoflíku nastavíme přesně na střed nitkového kříže a na stupnici v levém okuláru odečteme hodnotu indexu lomu s přesností $1 \cdot 10^{-4}$.

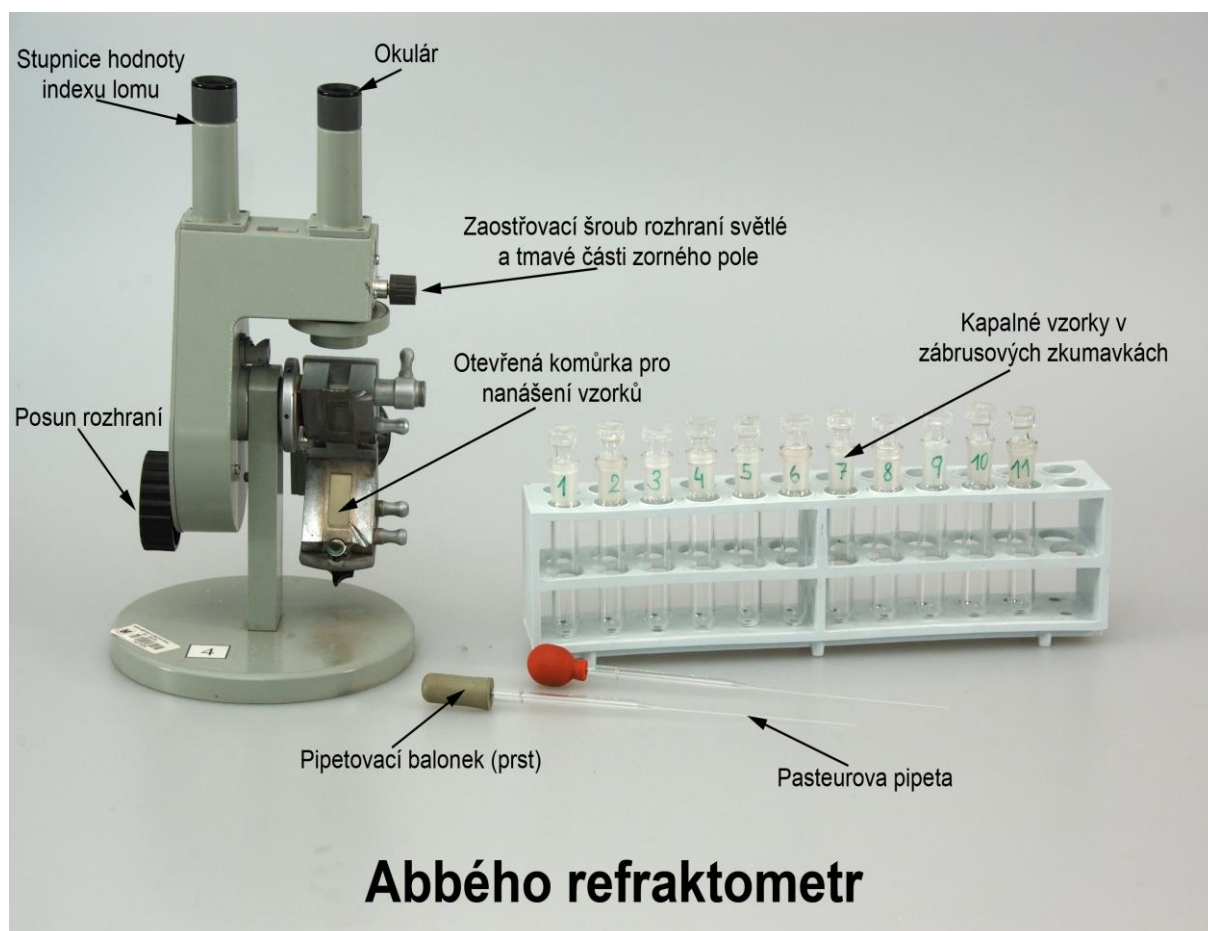
8.1.2 Určení indexu lomu vzorku neznámé látky.

Úkol : Pomocí indexu lomu identifikujte vzorek neznámé látky.

Pracovní postup

- Ve cvičení jsou k dispozici vzorky následujících sloučenin, které je nutno před měřením indexu lomu vytemperovat na 20 °C: destilovaná voda, ethanol, aceton, toluen, methanol, ethylacetát, cyklohexan, n-butanol, heptan, xylen. U všech těchto látek vyhledejte tabelované hodnoty indexu lomu.
- Vyberte z nich 2 vzorky, změřte jejich index lomu na Abbého refraktometru a výsledky zapište do tabulky.
- Postupujte podle návodu úlohy 2.8.1.1
- Porovnáním naměřených hodnot indexu lomu s tabelovanými hodnotami n_D^{20} pro vybrané kapaliny se pokuste zjistit, o jakou látku se jedná.
- Tabeľované indexy lomu naleznete téměř v každém katalogu chemikálií (např. Aldrich, Fluka) nebo v publikaci „*Tabulky organických sloučenin*“, SNTL, Praha 1985.

Látka	n_D^{20} tabelovaná hodnota	n_D^{20} experimentální hodnota vzorek č.	n_D^{20} experimentální hodnota vzorek č.
Destilovaná voda			
Ethanol			
Aceton			
Toluen			
Methanol			
Ethylacetát			
Cyklohexan			
n-Butanol			
Heptan			
Xylen			



Obr 2-33 Měření indexu lomu Abbého refraktometrem

8.2 Odměrná analýza, alkalimetrická titrace

Odměrná analýza (volumetrie) představuje metodu kvantitativní chemické analýzy, při níž k roztoku stanovované látky (analytu) je z byřety po kapkách přidáván odměrný roztok titračního činidla. Titruje se tak dlouho, dokud chemická reakce mezi analytem a titračním činidlem kvantitativně neproběhne, tedy dokud není dosaženo tzv. **ekvivalenčního bodu**. Okamžik jeho dosažení lze určit buď vizuálně pomocí **indikátoru**, který v ekvivalenčním bodě výrazně změní zbarvení, anebo elektrometricky, např. pomocí konduktometrie nebo potenciometrie. Ze spotřeby odměrného roztoku o přesně známé koncentraci a znalosti stechiometrie probíhající reakce lze potom vypočítat množství stanovované látky.

Aby odměrná analýza umožnila přesná stanovení, musíme znát přesnou koncentraci odměrných roztoků. Jsou-li látky užívané jako titrační činidla dostatečně čisté a mají-li definované složení (např. NaCl nebo $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), lze rozpuštěním jejich navážky ve vodě a zředěním roztoku na přesně známý objem odměrné baňky získat roztok o přesně určené molární koncentraci. Jde-li však o látky, které nemají dostatečně definované složení (např. H_2SO_4 nebo NaOH), můžeme připravit jejich roztoky pouze o přibližné koncentraci. Jejich přesnou koncentraci, tzv. **titr**, potom určujeme na základě jejich spotřeby při reakci s přesně známými navážkami dobře definovaných sloučenin, které se označují jako **volumetrické standardy**. Titr roztoku pak můžeme vyjádřit jeho **faktorem**.

Faktor roztoku je bezrozměrné číslo blízké 1, které udává, kolika cm^3 roztoku o přesné koncentraci odpovídá 1 cm^3 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. Faktor roztoku udává, kolikrát je skutečná koncentrace daného roztoku vyšší či nižší než koncentrace deklarovaná (přibližná).

Pokud je tedy na etiketě označující $0,1 \text{ M}$ odměrný roztok NaOH uvedena hodnota $f = 1,1234$, je skutečná koncentrace tohoto roztoku $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1,1234 = 0,1123 \text{ mol dm}^{-3}$.

Podle chemické povahy reakce mezi analytem a odměrným roztokem lze volumetrická stanovení rozdělit do následujících skupin:

- neutralizační (alkalimetrie, acidimetrie)
- redoxní (jodometrie, manganometrie, bichromatometrie, bromatometrie aj.)
- komplexometrická (chelatometrie)
- srážecí (argentometrie)

8.2.1 Stanovení faktoru 0,1 molárního roztoku NaOH

Roztok NaOH o přesné koncentraci (např. 1 M , $0,1 \text{ M}$, M = zkratka slova molární) není možné připravit rozpuštěním potřebného množství tuhého NaOH ve vodě, protože NaOH není běžně k dispozici v dostatečně čistém nebo přesně definovaném stavu. Pro alkalimetrické titrace připravujeme proto roztok hydroxidu sodného jen o přibližné koncentraci, např. přibližně $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a stanovíme jeho faktor.

Úkoly:

1. Připravte odměrný roztok dihydrátu kyseliny šťavelové a vypočítejte jeho přesnou molární koncentraci.
2. Zjistěte faktor cca $0,1 \text{ molárního}$ roztoku NaOH alkalimetrickou titrací dihydrátu kyseliny šťavelové.

Pracovní postup

a) Příprava přibližně $0,1 \text{ molárního}$ ($0,1 \text{ M}$) roztoku kyseliny šťavelové

- Na **analytických vahách** zvážíme lodičku a na ní pak $1,24$ až $1,28 \text{ g}$ $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Do hrdla odměrné baňky (100 cm^3) vsuneme nálevku s dlouhou stopkou tak, aby konec stopky nálevky byl pod kruhovou značkou, která udává objem 100 cm^3 .
- Kyselinu šťavelovou, naváženou na lodičce, beze zbytku 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 (spodní okraj menisku musí ležet na značce).
- S použitím přesné hodnoty navážky vypočítáme přesnou koncentraci roztoku kyseliny šťavelové.
- Přesnou hodnotu koncentrace roztoku kyseliny šťavelové lze vyjádřit součinem deklarované koncentrace roztoku kyseliny šťavelové (tj. $0,1 \text{ M}$) a jejího faktoru f_{ox} , který získáme jako podíl skutečné navážky dihydrátu kyseliny šťavelové m k teoretické hodnotě této navážky m_{teor} , které je zapotřebí pro přípravu

100 cm³ o koncentraci 0,1 mol dm⁻³.

$$f_{ox} = \frac{m}{m_{teor}}$$

Jestliže považujeme roztok kyseliny šťavelové za standardní roztok, můžeme vypočítat přesnou molární koncentraci C_M přímo z navážky kyseliny (m) a přesného objemu jejího roztoku V ze vztahu: $C_M = m / (M \cdot V)$.

b) Faktorizace 0,1 molárního roztoku NaOH

- Byretu naplníme roztokem NaOH, jehož faktor stanovujeme, a hladinu upravíme (buď doplněním roztokem NaOH nebo vypuštěním nadbytečného roztoku) na značku 0 cm³.
- Do titrační baňky napipetujeme 10,0 cm³ připraveného standardního roztoku (COOH)₂·2H₂O (pipetu tímto roztokem nejprve propláchneme)
- Přidáme 2 - 3 kapky roztoku fenolftaleinu a za stálého promíchávání roztokem v baňce titrujeme hydroxidem z byrety do růžovo-fialového zbarvení. Objem spotřebovaného roztoku NaOH odečteme s přesností na 0,05 cm³.
- Titraci provedeme celkem 3x (spotřeby V_1 , V_2 a V_3) a z těchto tří titrací vypočteme průměrnou hodnotu spotřeby hydroxidu V_{NaOH} .

V_1 [cm ³]	V_2 [cm ³]	V_3 [cm ³]	V_{NaOH} [cm ³]	Faktor 0,1M NaOH

- Pro výpočet faktoru použijeme rovnici:

$$A \cdot V_{ox} \cdot f_{ox} \cdot c_{ox} = A \cdot V_{NaOH} \cdot f_{NaOH} \cdot c_{NaOH} ; \text{ kde } f_{ox} \cdot c_{ox} = c_M$$

kde V_{ox} je objem napipetovaného roztoku kyseliny šťavelové, c_{ox} je její deklarovaná koncentrace (tedy zde 0,1M), f_{ox} je její faktor (viz předchozí odstavec);

V_{NaOH} je průměrná spotřeba roztoku NaOH při titraci, c_{NaOH} je jeho deklarovaná koncentrace (0,1M) a f_{NaOH} je jeho faktor.

Faktor A je celočíselný koeficient, který vyplývá ze stechiometrie neutralizační rovnice



P o z n á m k a

Při pečlivé práci jsou spotřeby 0,1 molárního roztoku NaOH při jednotlivých titracích prakticky shodné a rozdíly mezi nimi nepřevyšují 0,1 cm³. Pokud by se spotřeby hydroxidu lišily více, proveďte další titraci téhož roztoku a pro výpočet V_{NaOH} použijte tři nejméně odlišné spotřeby.

8.2.2 Stanovení přesné molární koncentrace kyseliny chlorovodíkové alkalimetrickou titrací

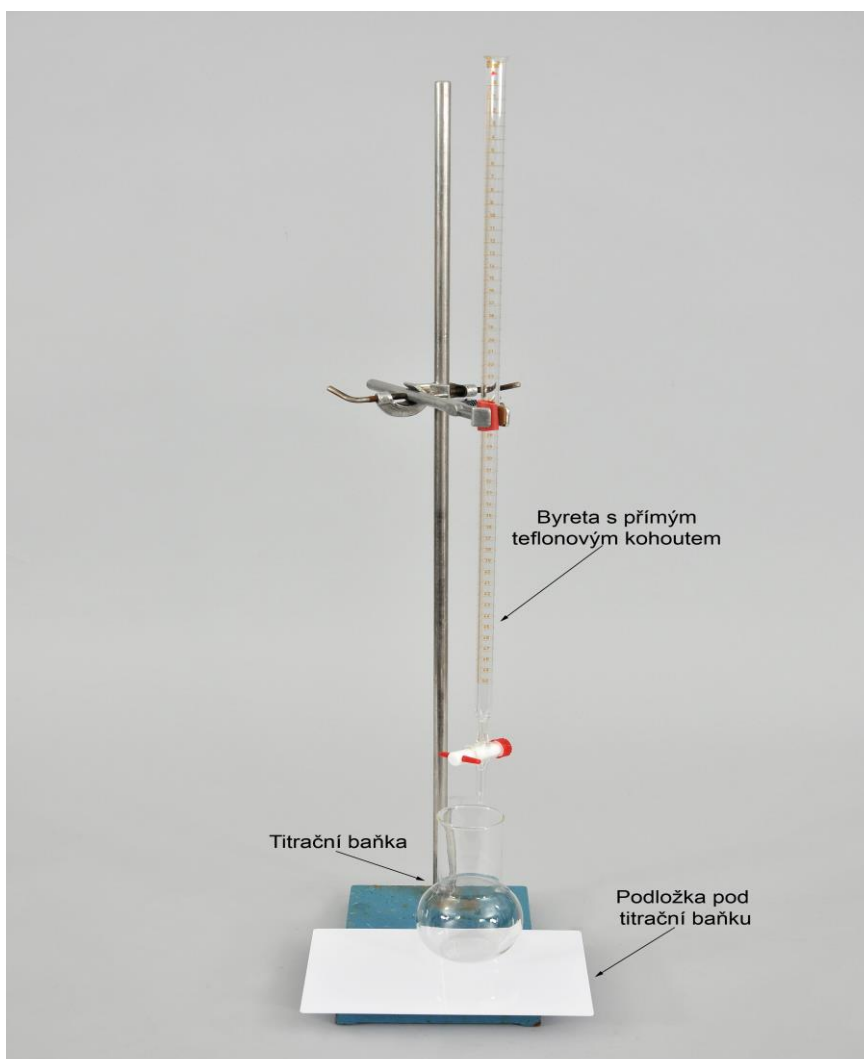
Úkoly:

1. Proveďte alkalimetrickou titraci přibližně 0,15 molárního roztoku HCl 0,1 molárním odměrným roztokem NaOH.
2. Na základě známé neutralizační reakce a spotřeby odměrného roztoku NaOH vypočtete přesnou molární koncentraci roztoku HCl.

Doporučení: Před praktickým provedením úkolu je třeba se seznámit se zásadami práce s odměrným sklem viz kapitola 1.2. OBJEM

Pracovní postup

- Do suché kádinky nalijte ze zásobní lahve asi 50 cm³ roztoku HCl o neznámé koncentraci. Z této kádinky odměřte propláchnutou pipetou do tří titračních baňek po 10 cm³ roztoku HCl (kyselinu nasávejte pomocí pipetovacího balonku). Ke každému odměřenému roztoku přidejte tři kapky roztoku fenolftaleinu a stěny baňky spláchněte destilovanou vodou.
- Byrety propláchněte malým množstvím odměrného roztoku 0,1M NaOH a naplňte ji **nad** značku 0 cm³. Případnou vzduchovou bublinu nad ústím byrety odstraňte krátkým, ale rázným otevřením kohoutu.
- Hladinu kapaliny v byretě nastavte **přesně na značku „0“**.
- Ztitrujte kyselinu v první titrační baňce roztokem hydroxidu z byrety. V ekvivalenčním bodě zbarví jediná kapka odměrného roztoku obsah baňky růžovo-fialově, poněvadž fenolftalein má barevný přechod v rozmezí pH 8,2 – 9,8. Po jeho dosažení odečtete na byretě polohu menisku s přesností na 0,05 cm³.
- Obdobně ztitrujte i obsah dvou zbývajících baňek. Spotřeba odměrného roztoku na titraci by měla být stejná jako při první titraci. Proto můžete z byrety vypustit najednou tolik roztoku, kolik činila předchozí spotřeba na první titraci zmenšená cca o 1 cm³. Pak přidávejte odměrný roztok z byrety po kapkách až do ekvivalenčního bodu. Pokud se jednotlivé spotřeby liší o více než 0,5 cm³, proveďte čtvrtou titraci a nejvíce odlišnou spotřebu z dalšího výpočtu vypusťte. Z průměrné spotřeby vypočtete přesnou molární koncentraci roztoku HCl.
- U nejzdařilejšího vzorku proveďte kontrolu pH potenciometricky pomocí pH-metru.
- Zbývající roztok hydroxidu z byrety vypusťte a vylijte do výlevky. Všechno použité sklo pečlivě vymyjte vodou a odměrné sklo ponechte vyschnout na vzduchu.



Aparatura pro titraci

Obr 2-33 Titrační aparatura-byreta s přímým teflonovým kohoutem

8.3 Určení pH vodných roztoků pomocí pH-metru a indikátorových papírků

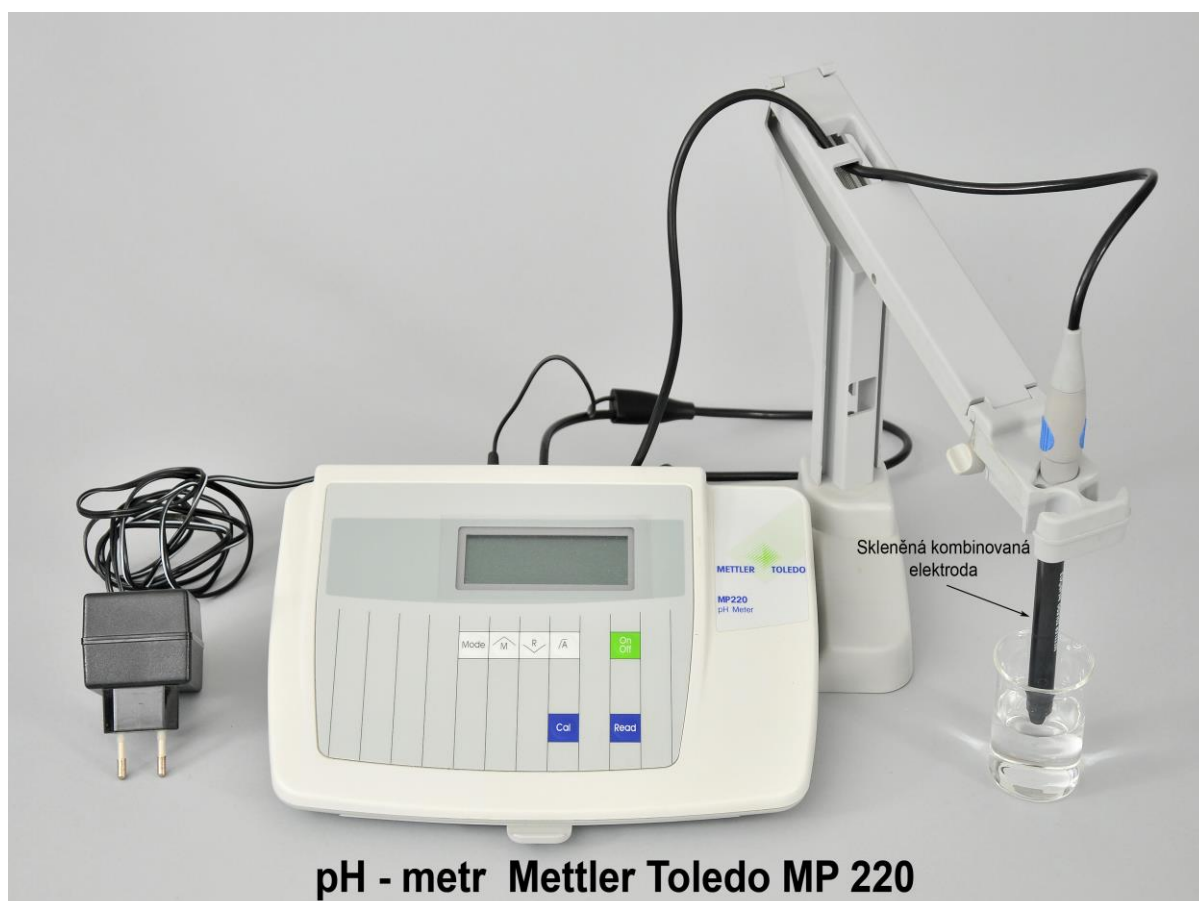
Hodnota pH vodných roztoků nás informuje o aktuální rovnováze mezi ionty H_3O^+ a OH^- . Tuto důležitou veličinu lze stanovit orientačně s přesností na 1,0 pH pomocí univerzálního indikátorového papírku. Přesněji lze pH zjistit pomocí papírků, které jsou v zúženém intervalu, např. 1,5 – 3,0 pH, schopny měřit s přesností 0,3 pH. Mnohem přesněji můžeme pH roztoku určit potenciometricky pomocí elektrod, jejichž potenciál závisí na koncentraci H_3O^+ iontů. Ten porovnáváme s potenciálem referenční elektrody, např. Ag/AgCl (tzv. argentchloridová elektroda), prostřednictvím milivoltmetru. Specializované přístroje pro tato měření se nazývají pH-metry a umožňují měřit pH s přesností $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$ pH.

Úkoly:

1. Pomocí pH-metru určete pH neutralizovaných roztoků ze cvičení 8.2.2.
2. Pro porovnání změřte pH také pomocí univerzálního indikátorového papírku (rozmezí pH 1-14) a pomocí papírku se zúženým rozsahem pH 8-10.

Pracovní postup

- Neutralizovaný roztok přelijte do malé 25ml kádinky.
- Změřte pH tohoto roztoku pH metrem podle příslušného návodu (obr 2-35).
- Určete jeho pH i pomocí indikátorových papírků. Jejich zbarvení po kontaktu s roztokem porovnejte s příloženou barevnou škálou.



Obr 2- 35 Měření pH vodných roztoků

8.4 Chromatografie na tenké vrstvě (TLC)

Chromatografie náleží mezi separační (dělicí) metody a je využívána pro kvalitativní analýzu směsí, kontrolu čistoty látek i pro preparativní dělení a izolaci v malém měřítku. K dělení látek dochází na fázovém rozhraní mezi nepohyblivou (stacionární) a pohyblivou (mobilní) fází. Z hlediska probíhajících procesů lze chromatografické metody rozdělit na:

- **adsorpční chromatografii**, kde k dělení analyzované směsi látek dochází v důsledku jejich rozdílné adsorpce na stacionární fázi
- **rozdělovací chromatografii**, při níž se složky směsi dělí podle svých rozdělovacích koeficientů mezi kapalnou mobilní fázi a stacionární kapalnou fázi zakotvenou na pevném nosiči, přičemž obě fáze nejsou vzájemně mísitelné.

Chromatografie na tenké vrstvě využívá k dělení kombinace obou procesů a pro rychlost provedení se často využívá ke kvalitativnímu posouzení složení různých směsí. Komerčně dostupné chromatografické destičky s názvy Alufol nebo Silufol, Alugram SIL G s adsorbenty jako jsou oxid hlinitý nebo oxid křemičitý (silikagel), které jsou nanášeny na Al-fólii, dovolují snadnou úpravu na požadovaný rozměr a v kombinaci s různými vyvíjecími roztoky umožňují chromatografické dělení mnoha různých skupin sloučenin.

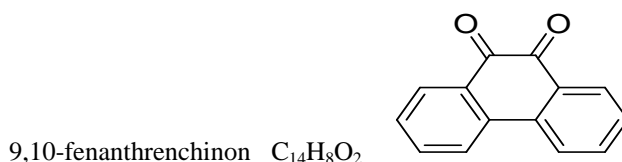
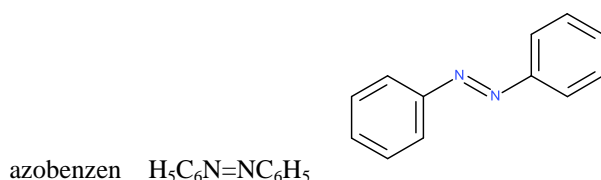
Skvrny jednotlivých látek na chromatogramu charakterizujeme tzv. retenčním faktorem, který vypočítáme podílem vzdálenosti středu skvrny od startu (a) a vzdáleností čela mobilní fáze od startu (b).

$$R_F = \frac{a}{b}$$

Jeho hodnota se proto může pohybovat v rozmezí 0 až 1, ale není pro danou látku zcela konstantní, poněvadž závisí na druhu adsorbentu, složení mobilní fáze, teplotě, atd.

Úkoly:

1. Pomocí tenkovrstvé chromatografie zjistěte, zda neznámý vzorek obsahuje *N*-(2,4-dinitrofenyl)-*N*-fenylamin a zhodnoťte jeho čistotu.
2. Určete retenční faktor všech skvrn, které se objeví na chromatogramu. Podle retenčního faktoru určete, která ze skvrn v neznámém vzorku patří *N*-(2,4-dinitrofenyl)-*N*-fenylaminu. Vzorek může obsahovat tyto dvě příměsi:



Pracovní postup

• Příprava vyvíjecí komůrky

Do nádoby určené pro vyvíjení chromatogramu nalijte do výše 0,5 až 1 cm mobilní fázi (směs ethylacetát - hexan v objemovém poměru 1:4). Nádobu těsně uzavřete a vyčkejte, až dojde k nasycení celého prostoru komůrky parami mobilní fáze. K urychlení nasycení prostoru je dobré stěny vyvíjecí komory po stěnách vyložit filtračním papírem.

• Příprava silufolové destičky

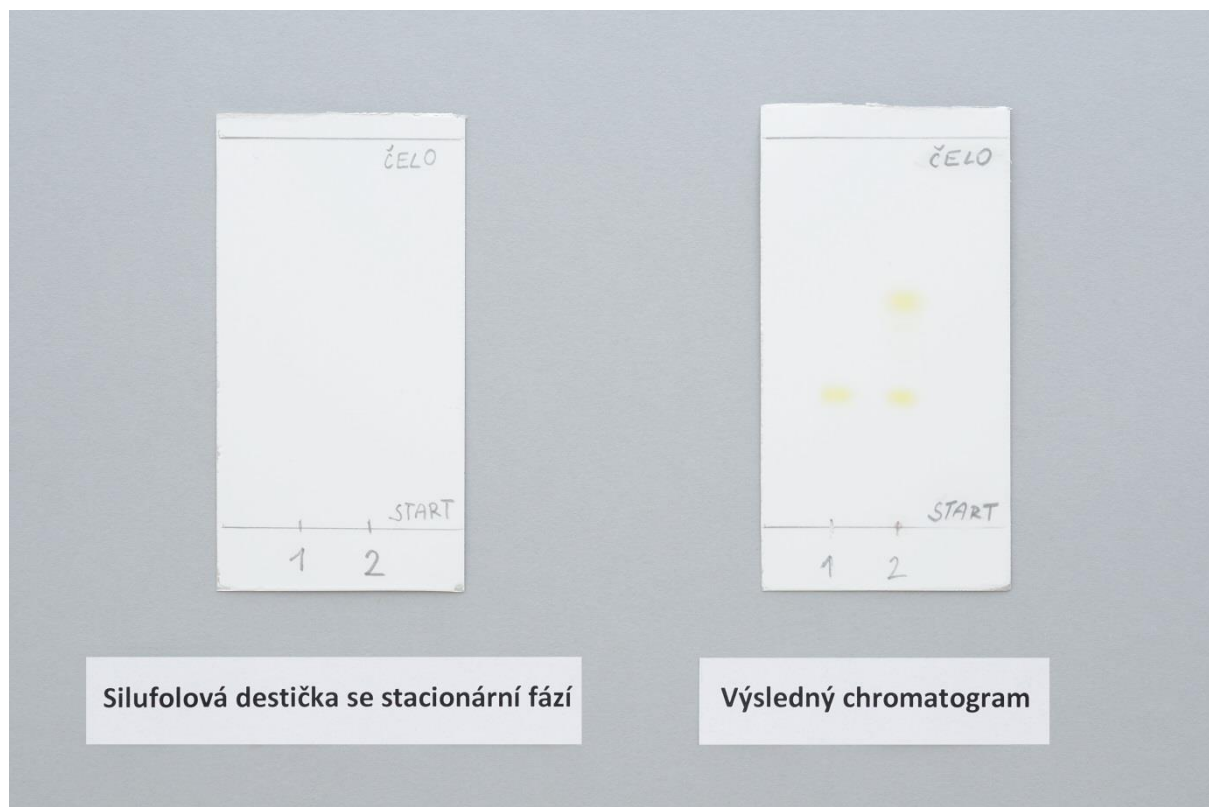
Na silufolové destičce o rozměrech 3 x 6 cm si obyčejnou tužkou nad spodním okrajem **slabě** vyznačte místo startu ve vzdálenosti 1 cm od dolního a bočních okrajů destičky. Přibližně 0,5 cm pod horním okrajem destičky souvislou čarou naznačte krajní polohu čela mobilní fáze obr. 2-36. Místo startu nesmí být ponořeno v mobilní fázi.

- **Příprava neznámého vzorku a standardu *N*-(2,4-dinitrofenyl)-*N*-fenylaminu**

K neznámému vzorku v plastové mikrozkušavce přidejte pipetkou pár kapek acetonu tak, aby vznikl nenasyčený roztok. **Pozor!** Pipetkou se nesmíte dotýkat vznikajícího roztoku. Mikrozkušavku uzavřete a protřepejte. Do jamky kapkovací destičky špachtlí naneste 3-5 krystalků *N*-(2,4-dinitrofenyl)-*N*-fenylamin a skleněnou pipetkou přidávejte aceton až do vzniku roztoku. Opět si dávejte pozor, ať pipetku nekontaminujete vznikajícím roztokem. Pracujte rychle, neboť aceton je těkavý. Je-li třeba, aceton průběžně přidávejte.

- **Provedení chromatografického dělení**

Tenkou kapilárou o průměru 0,5 mm naneste postupně na vyznačený start oba roztoky tak, abyste koncem kapiláry neporušili vrstvu adsorbentu. Mezi skvrnami roztoků musí být minimálně 1 cm odstup. Nanesené skvrny mají mít co nejmenší průměr (nejvýše 2 až 3 mm). Vždy po nanesení vzorku na start nechte rozpouštědlo odpařit a je-li třeba, nanesení vzorku zopakujte. Takto připravený chromatogram pomocí pinzety spusťte do mobilní fáze ve vyvíjecí komůrce, uzavřete ji a pozorujte vyvíjení. Jakmile mobilní fáze dosáhne vyznačené polohy čela, ihned vyjměte destičku z komůrky, vyznačte měkkou tužkou polohy skvrn a nechte ji v digestoři vyschnout.



Obr 2- 36 Popis Silufolové destičky (SiO₂) před vyvíjením (1, 2 označují místa nanesení vzorků) a ukázka výsledku TLC

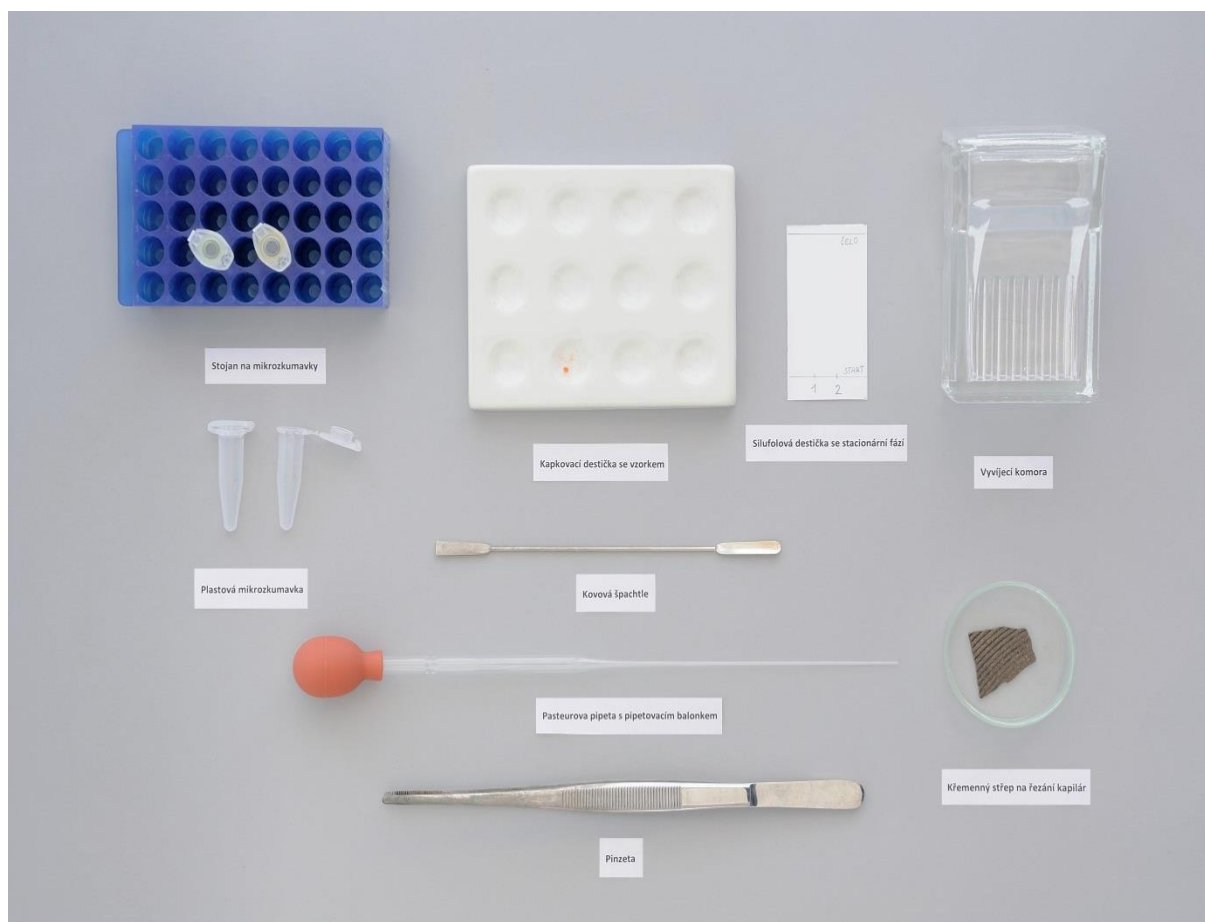
- **Výpočet retenčního faktoru *N*-(2,4-dinitrofenyl)-*N*-fenylamin a případných nečistot**

Po vyschnutí chromatogramu změřte s přesností 1 mm vzdálenosti *a* a *b* pro všechny pozorované skvrny a vypočtete z nich příslušné hodnoty *R_F*.

- Identifikujte neznámý vzorek a zhodnoťte jeho čistotu. Chromatogram přiložte k záznamu v laboratorním deníku. Acetonový roztok vylijte do odpadní lahve, prázdnou použitou mikrozkušavku zlikvidujte do speciálního odpadu na plasty.



Obr 2- 37 Technika vkládání Silufolové destičky do vyvíjecí komory.



Obr 2-38 Pomůcky potřebné k provedení tenkovrstvé chromatografie (TLC)