

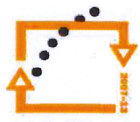
MASARYKOVA UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta

LABORATORNÍ TECHNIKA

Jiří PŘÍHODA
Miloš ČERNÍK
Slávka JANKŮ
Jaromír LITERÁK



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ



Brno 2012

MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta

LABORATORNÍ TECHNIKA

Příručka pro začínajícího chemika

Jiří Příhoda, Miloš Černík, Slávka Janků, Jaromír Literák

Brno 2012

Recenze: Prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.

Skripta vznikla v rámci realizace projektu OP VK CZ.1.07/2.2.00/07.0436

„Inovace vzdělávání v chemii na PřF MU“,

který je spolufinancován z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.

© 2012 Jiří Příhoda, Miloš Černík, Slávka Janků, Jaromír Literák

© 2012 Masarykova univerzita

ISBN 978-80-210-5820-0

PŘEDMLUVA

Úvod do praktické výuky chemie byl na PřF MU tradičně zabezpečován v rámci předmětu „*Laboratorní technika*“, který začínal již v prvním semestru a ve druhém na něj navazovalo „*Cvičení z anorganické chemie*“. V souvislosti se změnou učebních plánů v akademickém roce 2010/2011 však došlo k přesunu zahájení praktické výuky až do 3. semestru a na „*Laboratorní techniku*“, která nadále zůstává prvním chemickým praktikem, ve čtvrtém semestru navazuje cvičení „*Chemická syntéza*“. Vznikla proto potřeba úprav a aktualizace dosavadních učebních textů pro předmět „*Laboratorní technika*“. Přepracovaná skripta jsou opět rozdělena do dvou částí: „*Laboratorní technika*“ a „*Laboratorní technika – návody k praktickým cvičením a úlohám*“.

Učební text „**Laboratorní technika**“ s podtitulem „*Příručka pro začínajícího chemika*“ spojuje látku obsaženou v dosud užívaných skriptech E. Nováček, M. Potáček a S. Janků „*Laboratorní technika ke cvičení z metod organické chemie*“, MU Brno 1997, a A. Mareček, A. Růžička a Z. Žák „*Laboratorní technika a cvičení z anorganické chemie*“, MU Brno 1998. Obsah tohoto učebního textu byl důkladně přepracován, aby odpovídal současným potřebám výuky laboratorní techniky. Jádro skript tvoří kapitoly: *Základní operace v laboratoři*, *Základní laboratorní techniky* a *Identifikace látek*. Skripta byla doplněna čtyřmi novými kapitolami: *Materiály používané v chemické laboratoři*, *Spojovací a uzavírací prvky chemických aparatur*, *Vakuum v chemické laboratoři* a *Anaerobní techniky v chemické syntéze*.

Na rozdíl od předchozích skript, současné vydání bylo obsahově rozšířeno, aby podpořilo výuku rovněž v pokročilých cvičeních z anorganické a organické chemie. Studentům tak může sloužit jako průvodce problematikou laboratorní techniky po celou dobu studia. Pro snazší získání konkrétní představy o popisovaných aparaturách a různém laboratorním vybavení byl podstatně zvýšen počet vyobrazení v textové části a barevné **Přílohy 5 – 9** umožnily přiblížit některé přístroje a aparatury popsané v kapitolách 5 – 9 také na fotografiích. **Příloha 1** přináší informace o pravidlech správného psaní vzorců, rovnic a matematických vztahů, zatímco **Příloha 2** doplňuje kapitolu 1 a uvádí mezní přípustné koncentrace některých těkavých sloučenin v pracovním ovzduší. Pro laboratorní praxi bude jistě užitečný přehled fyzikálních vlastností nejčastěji užívaných rozpouštědel v **Příloze 3** a údaje o jejich vzájemné mísitelnosti v **Přílohách 4A a 4B**.

Při hlubším zájmu o laboratorní techniku mohou studenti hledat podrobnější poučení v citované literatuře a bližší informace o aktuální nabídce vybraných druhů přístrojové techniky, laboratorního skla a dalších laboratorních potřeb mohou získat na webových stránkách významných tuzemských i zahraničních výrobců a distributorů laboratorní techniky, jejichž webové adresy doplňují výběr literatury. Vzhledem k okolnosti, že v ČR již více než dvě desetiletí nebyla v knižní podobě vydána žádná příručka laboratorní techniky, autoři doufají, že předkládaná skripta alespoň zčásti zaplní vzniklou mezeru a uvítají veškeré připomínky studentů i vyučujících, jež by přispěly ke zdokonalení jejich obsahu.

Upřímný dík patří všem, kdo byli autorům při přípravě rukopisu nápomocni, především však Mgr. Radce Bačovské za nakreslení a úpravu dlouhé řady obrázků.

Autoři

OBSAH

	Předmluva	3
	Obsah.....	5
1	Bezpečnost práce v chemické laboratoři	9
1.1	Všeobecné zásady práce v chemické laboratoři.....	9
1.2	Zásady bezpečnosti práce s chemikáliemi.....	10
1.3	Zvláštní požadavky na sloučeniny, které mohou ohrozit lidské zdraví.....	11
1.4	Práce s hořlavými kapalinami.....	11
1.5	Práce s rozpouštědly náchylnými k tvorbě peroxidů.....	12
1.6	Práce s alkalickými kovy, hydridy, organokovovými sloučeninami a silnými oxidačními činidly.....	12
1.7	Práce s technickými plyny.....	13
1.8	Likvidace odpadů.....	13
1.9	Skladování chemikálií.....	14
1.10	Použití hasicích přístrojů.....	14
2	První pomoc při úrazech v laboratoři	15
2.1	Poleptání oka.....	15
2.2	Poleptání těla.....	15
2.3	Popálení.....	15
2.4	Otevřené poranění.....	16
2.5	Vdechnutí škodlivých látek.....	16
3	Materiály používané v chemické laboratoři	17
3.1	Sklo.....	17
3.2	Keramika.....	20
3.3	Kovy.....	21
3.4	Plasty a elastomery.....	22
3.5	Mazadla zábrusů a kohoutů.....	27
3.6	Filtrační papír a jiné materiály pro filtraci.....	29
4	Spojovací a uzavírací prvky aparatur	31
4.1	Zábrusy.....	31
4.1.1	Kuželové zábrusy.....	31
4.1.2	Kulové zábrusy.....	33
4.1.3	Těsnění a mechanické zajištění zábrusů.....	34
4.2	Spoje těsněné O-kroužkem z elastomeru.....	35
4.3	Šroubové spoje a uzávěry.....	36
4.4	Kovové a plastové fitinky.....	38
4.5	Skleněné kohouty.....	39
4.5.1	Kohouty s plným jádrem.....	39
4.5.2	Vakuové kohouty s dutým jádrem.....	41
4.5.3	Sklo-teflonové jehlové ventily.....	42
5	Základní operace v laboratoři	45
5.1	Zahřívání.....	46
5.1.1	Tepelné zdroje založené na spalování zemního plynu.....	46
5.1.2	Lázně.....	47
5.1.3	Elektrické zdroje tepla.....	49
5.1.4	Pece a sušárny.....	50
5.2	Měření teploty a její regulace.....	51
5.2.1	Kapalinové teploměry.....	51
5.2.2	Plynové teploměry.....	53
5.2.3	Bimetalické teploměry.....	53

5.2.4	Termočlánky.....	53
5.2.5	Platinové odporové teploměry.....	54
5.2.6	Regulace teploty.....	54
5.2.7	Pravidla pro zahřívání kapalin.....	55
5.3	Chlazení	55
5.3.1	Chlazení par.....	56
5.3.2	Chlazení na nízké teploty (chladicí lázně).....	57
5.4	Míchání	60
5.5	Sušení.....	62
5.5.1	Sušidla a jejich vlastnosti.....	63
5.5.2	Sušení plynů	67
5.5.3	Sušení rozpouštědel a roztoků.....	68
5.5.4	Sušení pevných látek.....	69
5.5.5	Práce za vyloučení vzdušné vlhkosti.....	71
5.6	Práce s plyny.....	71
5.7	Příprava plynů v laboratoři.....	74
6	Základní laboratorní techniky.....	75
6.1	Filtrace.....	75
6.1.1	Filtrace vlastní vahou kapaliny.....	76
6.1.2	Odsávání.....	78
6.2	Dekantace.....	79
6.3	Odstředování.....	79
6.4	Vysolování.....	79
6.5	Srážení.....	80
6.6	Krystalizace.....	80
6.6.1	Krystalizace jako metoda úpravy surové reakční směsi.....	80
6.6.2	Krystalizace jako metoda čištění.....	81
6.6.3	Krystalizace velmi malých množství látek.....	84
6.6.4	Frakční krystalizace.....	84
6.7	Adsorpce a její použití.....	85
6.8	Zahušťování roztoků, odpařování.....	86
6.9	Destilace.....	87
6.9.1	Teoretické základy destilace.....	88
6.9.2	Obecná pravidla pro destilaci.....	91
6.9.3	Prostá destilace.....	92
6.9.4	Frakcionovaná destilace.....	92
6.9.5	Rektifikace	92
6.9.6	Destilace za sníženého tlaku.....	95
6.9.7	Azeotropní destilace.....	98
6.9.8	Destilace s vodní parou.....	98
6.10	Extrakce.....	100
6.10.1	Extrakce z kapaliny do kapaliny.....	101
6.10.2	Extrakce pevných látek kapalinou.....	102
6.11	Sublimace.....	103
6.12	Mrazová sublimace (lyofilizace).....	106
6.13	Sestavování aparatur.....	106
6.14	Čištění a sušení skla.....	110
7	Identifikace látek.....	113
7.1	Fyzikální konstanty látek.....	113
7.1.1	Teplota tání.....	113

7.1.2	Teplota varu.....	116
7.1.3	Index lomu.....	116
7.1.4	Hustota.....	117
7.1.5	Molekulová hmotnost.....	117
7.2	Chromatografické metody.....	118
7.2.1	Tenkvrstevná chromatografie (TLC).....	119
7.2.2	Sloupcová chromatografie.....	123
7.2.3	Plynová chromatografie.....	125
7.2.4	Kapalinová chromatografie.....	127
8	Vakuum v chemické laboratoři	129
8.1	Tlak a jeho jednotky, rozdělení vakua podle velikosti tlaku a základní pojmy vakuové techniky.....	129
8.2	Vytváření vakua, druhy vývěv a jejich charakteristiky.....	133
8.2.1	Ejektorové vývěvy.....	135
8.2.2	Membránové vývěvy.....	136
8.2.3	Rotační olejové vývěvy.....	138
8.2.4	Difuzní vývěvy.....	142
8.2.5	Turbomolekulární vývěvy.....	145
8.3	Měření nízkých tlaků a vakua.....	147
8.3.1	Kapalinové vakuometry.....	147
8.3.2	Deformační manometry a vakuometry.....	151
8.3.3	Elektronické vakuometry založené na nepřímých metodách měření hustoty plynu.....	155
8.4	Zjišťování a lokalizace netěsností vakuových aparatur a jejich součástí.....	158
9	Anaerobní techniky v chemické syntéze.....	164
9.1	Inertní plyny a jejich čištění.....	164
9.1.1	Odstranění vody.....	164
9.1.2	Odstranění kyslíku.....	166
9.1.3	Detekce zbytkové vody a kyslíku v inertním plynu.....	167
9.2	Pracovní techniky využívající ochrannou atmosféru inertního plynu.....	170
9.2.1	Technika Schlenkových nádobek.....	170
9.2.1.1	Aparatura pro rozvod inertního plynu a vakua.....	172
9.2.1.2	Nádobky a aparatury pro Schlenkovu techniku.....	174
9.2.2	Anaerobní techniky využívající injekční stříkačky a kanyly.....	180
9.2.2.1	Injekční stříkačky, jehly a kanyly.....	181
9.2.2.2	Dávkování kapalin s pomocí injekční stříkačky a kanyly.....	182
9.2.3	Rukavicové boxy s inertní atmosférou.....	185
9.3	Vakuum jako ochranná atmosféra - technika vakuové linky.....	188
9.3.1	Konstrukce vakuových linek.....	190
9.3.2	Funkce a základní operace prováděné na vakuové lince.....	193
	Literatura.....	198
Příloha 1	Nomenklatura a terminologie.....	199
Příloha 2	Mezní přípustné koncentrace některých těkavých sloučenin v pracovním ovzduší.....	207
Příloha 3	Fyzikální vlastnosti rozpouštědel.....	208
Příloha 4A	Vzájemná mísitelnost rozpouštědel.....	209
Příloha 4B	Vzájemná (ne)mísitelnost rozpouštědel.....	210

Příloha 5	Příloha ke kapitole 5.....	211
Příloha 6	Příloha ke kapitole 6.....	214
Příloha 7	Příloha ke kapitole 7.....	215
Příloha 8	Příloha ke kapitole 8.....	216
Příloha 9	Příloha ke kapitole 9.....	220
Příloha 10	Značení tlakových lahví s technickými plyny.....	221

1 BEZPEČNOST PRÁCE V CHEMICKÉ LABORATOŘI

1.1 Všeobecné zásady práce v chemické laboratoři

- Práce v chemické laboratoři je spojena s nejrůznějšími pracovními riziky, která jsou dána skutečností, že se v chemické laboratoři pracuje s látkami hořlavými, jedovatými, případně výbušnými. Rovněž používané materiály a pomůcky, zhotovené ze skla, porcelánu apod. mohou být zdrojem úrazu.
- Podmínkou bezpečné práce je dodržování elementárních bezpečnostních zásad a uvážlivé chování. Kromě získání odborné zručnosti je nutné si osvojit základní návyky nezbytné pro dodržování bezpečnosti při práci.
- K práci je potřeba přistupovat zodpovědně a vyhýbat se jakékoli unáhlené a bezmyšlenkovité činnosti, která by mohla vést k úrazu. Každý musí dávat pozor i na své okolí s vědomím existence možného ohrožení, vyplývajícího jak z jeho vlastní, tak i z práce ostatních studentů. Na práci je třeba být připraven nejen po teoretické odborné stránce, ale je také zapotřebí znát rizika plynoucí z vlastností používaných látek a prováděných syntetických operací.
- K základním bezpečnostním zásadám patří, že se v laboratoři nesmí jíst, pít a kouřit, nechráněnými rukama manipulovat s chemikáliemi a s dráždivými, zdraví škodlivými a zapáchajícími látkami pracovat mimo digestoř. Na pracovním stole je nutné stále udržovat pořádek a čistotu. Rozlité a rozsypané chemikálie je nutné ihned z pracovního stolu nebo z podlahy odstranit. Na pracovním stole se nesmí shromažďovat chemikálie v množství větším, než je nezbytně nutné. Tato zásada je mimořádně důležitá v případě používání hořlavin první třídy.
- Každý student je povinen používat při práci předepsané ochranné pomůcky, což je v minimální konfiguraci čistý pracovní plášť a vhodná pracovní obuv. Při veškerých operacích prováděných v laboratoři jsou studenti povinni nosit ochranné brýle, případně ochranný štít.
- Všichni studenti jsou na počátku každého cyklu cvičení seznámeni s organizací laboratoře, musí znát jak umístění lékárníčky, rozmístění hasicích přístrojů, funkci bezpečnostní sprchy, tak i způsob jejich použití.
- Mimořádnou pozornost je třeba věnovat kontrole baněk určených pro práci za sníženého tlaku, protože při použití prasklých a poškrábaných baněk, nebo baněk s plochým dnem, hrozí nebezpečí imploze. Při sestavování a rozebírání skleněných aparatur (upevňování do držáků, nasazování hadic na skleněné trubice, uvolňování kohoutů dělicích nálevek) se nesmí používat násilí. V takových případech je vhodné použít na ochranu před případným pořezáním hadru nebo rukavice, případně požádat o pomoc vedoucího cvičení nebo odborného instruktora.
- Do výlevek je zakázáno házet pevný odpad (varné kamínky, skleněné kapiláry), aby nedošlo k ucpání odpadů.
- Do odpadkových košů se nesmí odhazovat látky, u kterých hrozí možnost samovznícení (sodík, draslík, Raney-Ni), stejně tak i filtrační papíry nasycené hořlavými prvky první třídy.
- Při práci s elektrickými spotřebiči je nutné zkontrolovat, zdali není poškozena izolace u napájecích šňůr. Při zahřívání na vařiči je nutné dbát, aby nedošlo ke kontaktu elektrických šňůr a hadic s rozehřátým vařičem. Olejové lázně a vařiče se musí před uložením do stolu nechat vychladnout. Při práci s olejovými lázněmi je potřeba dávat

pozor na to, aby se do lázně nedostala voda. Posluchači mohou v laboratoři uskutečňovat výhradně ty operace, které jsou náplní jejich práce. Svévolné změny pracovních postupů a pokusy mimo rámec cvičení jsou bez souhlasu vedoucího praktika zakázány.

- Laboratorní práce je povoleno vykonávat jen v laboratořích vybavených podle povahy práce a odpovídajících bezpečnostním opatřením. Laboratoře musí být vybaveny dostatečným počtem vhodných hasicích přístrojů, které musí být umístěny na viditelném a snadno dostupném místě. Vodní a pěnové přístroje jsou vzhledem k použití elektřiny v laboratořích nevhodné, nejčastěji se používají přístroje sněhové (CO₂), event. práškové. Vhodná je i hasicí houně.
- Odsávání agresivních, jedovatých a zápachajících plynů je možné provádět pouze v digestoři. Větrání chemických laboratoří je zpravidla přizpůsobeno pracím, které se v laboratoři provádějí. Dobře navržená vzduchotechnika umožňuje i za chodu digestoří potřebné větrání laboratoře.
- Laboratoře musí být vybaveny ochrannými pomůckami, jako jsou ochranné brýle, štíty, gumová zástěra, gumové, příp. ohnivzdorné, rukavice. Každá laboratoř musí být vybavena pomůckami a prostředky první pomoci, oční a bezpečnostní sprchou, neutralizačními roztoky.
- Vstup do laboratoře musí být označen podle povahy práce výstražnými tabulkami. V blízkosti laboratoří na snadno přístupných místech musí být umístěny uzávěry plynu, vody, případně jiných energetických médií. Umístění uzávěrů a bezpečnostních vypínačů elektrického proudu musí být výrazně a viditelně vyznačeno.
- Laboratorní nádoby se nesmí používat při jídle, pití a k uskladňování potravin. V laboratořích je zakázáno jíst, pít a kouřit. K tomuto účelu jsou vyhrazeny zvláštní prostory.
- Olejové lázně smí být zahřívány pouze pod teplotu vzplanutí používaného oleje. V případě vniknutí vody do lázně musí být zahřívání přerušeno a olej vyměněn.
- Při práci v laboratoři je třeba používat aparatury složené z nepoškozených částí, pečlivě sestavené. Týká se to zvláště skleněných aparatur, které jsou určeny pro vakuové operace. Poškozené sklo se nesmí zásadně používat.
- Při nasazování skleněných trubiček a teploměrů do zátek nebo hadic na chladiče je nutné dbát zvýšené opatrnosti, případně chránit ruce rukavicemi. Konec skleněného předmětu nesmí mít ostré hrany a musí být namazaný anebo navlhčený.
- Při práci s podtlakem ve skleněné aparatuře se musí používat vhodné nádoby.
- V laboratoři je možné vykonávat jen práce odpovídající charakteru experimentu. Každý pracovník musí být s riziky práce obeznámen.
- Po dobu práce v laboratoři je nutné zachovávat čistotu, ticho, pořádek, přesnost a pravidla práce podle pokynů vedoucího.
- V laboratoři se nesmí prát šatstvo nebo jiné součásti v hořlavinách, případně je čistit různými chemikáliemi. Rovněž je zakázáno provádět svévolné pokusné a syntetické práce pro soukromý zájem.
- Aktivní používání mobilních telefonů je zakázáno.

1.2 Zásady bezpečnosti práce s chemikáliemi

- Všechny práce s látkami, které mohou ohrozit lidské zdraví, včetně jedů, žíravín, hořlavin a chemických karcinogenů, výbušnin a jiných, musí být zabezpečeny tak, aby

nebyly překračovány nejvyšší přípustné koncentrace pro pracovní prostředí, podle příslušných směrnic. Tyto informace se zpravidla najdou v bezpečnostních listech.

- Práce s látkami, které jsou na seznamu jedů, chemických karcinogenů, látek mutagenních a toxických pro reprodukci musí být omezeny na nejmenší možnou míru. Tyto látky je možno používat pouze tam, kde je nelze nahradit látkami a postupy méně nebezpečnými a kde jsou zajištěna dostatečná technická opatření na ochranu zdraví.
- **V Příloze 2** jsou uvedeny prahové hodnoty dlouhodobě snesitelných koncentrací některých těkavých sloučenin.

1.3 Zvláštní požadavky na sloučeniny, které mohou ohrozit lidské zdraví

- Jedy jakékoliv kategorie musí být uchovávány tak, aby nemohlo dojít k jejich zneužití, a musí být uzamčeny. Pro vysoce toxické látky je to kovová skříň. Látky zařazené do seznamu jedů se používají jen tam, kde není možno je nahradit jinými, méně nebezpečnými látkami.
- Obaly s jedy nebo žiravinami se nesmí zásadně přemísťovat otevřené. Při odlévání nebo přelévání jedů a žiravin musí být nádoby vždy umístěny tak, aby nedošlo k jejich převrhnutí nebo rozbití. Manipulace s nimi se provádí nejlépe na podložní míse a v digestoři.
- Je přísně zakázáno nasávat kapaliny do pipet ústy. Vždy musí být používány bezpečnostní pipety nebo se musí nasávat pomocí vakua.
- Žiraviny, jejichž rozpouštěním nebo ředěním se uvolňuje teplo (např. konc. H_2SO_4), je nutno rozpouštět po částech za stálého míchání a chlazení. Nutno dodržovat zásadu liti kyseliny do vody.
- Rozlité kyseliny je potřeba ihned spláchnout vodou, případně neutralizovat práškovou sodou a opět spláchnout vodou. Rozlité zásady je třeba spláchnout vodou.
- K odstranění rozlité kyseliny dusičné a jiných silných oxidačních činidel se nesmí používat textil, piliny ani jiné organické látky.
- Rozlitou rtuť je zakázáno splachovat do odpadového potrubí. Musí být pečlivě posbírána pomocí měděné nebo mosazné tyčinky a zbytky zneškodněny. Větší množství rtuti se likvidují posypáním práškovým zinkem nebo sírou. Reakcí vzniklé sypké sloučeniny se pak kvalifikovaně zlikvidují.

1.4 Práce s hořlavými kapalinami

- Při práci s nepolárními rozpouštědly je nutné zamezit možnosti vzniku statické elektřiny. Ke vzniku statické elektřiny např. přispívají v laboratoři pracující osoby nevhodným oblečením ze syntetických materiálů.
- Při zahřívání hořlavých kapalin je třeba posoudit specifické vlastnosti zahřívávaného systému a provést opatření, která by zamezila vzniku požáru (např. nezahřívát otevřeným plamenem, ale prostřednictvím vhodné lázně). Zvláštní opatření je třeba při práci s etherem a sirouhlíkem.
- Při zahřívání kapalin musí být zabráněno možnosti vzniku utajeného varu. K tomu se používá varných kamínků. Při práci za vakua se zabraňuje utajenému varu použitím

destilační kapiláry, sahající téměř ke dnu baňky, nebo promícháváním zahřívané kapaliny.

- Při zahřívání hořlavých kapalin na lázních s kapalným médiem se volí lázeň tak, aby byla s ohřívanou hořlavou kapalinou mísitelná. Toto ustanovení se nevztahuje na odpařování malých objemů nízkovroucích kapalin a na odpařování na stolních rotačních vakuových odparkách, kde je možno použít vodní lázeň.
- Při destilaci hořlavých kapalin je zakázáno ponechat aparaturu bez dozoru. Při chlazení vodou se musí pravidelně kontrolovat přívod vody do chladiče.
- Pokud se při separačních pracích jako je filtrace, extrakce, sublimace, adsorpce, odpařování a odstředování pracuje s hořlavými kapalinami, je nutné zabránit možnosti vzniku výbušných směsí a vyloučit zdroje požáru a jeho iniciace. Z blízkosti těchto aparatur je nutno odstranit veškeré zdroje otevřeného ohně.
- Při rozlití hořlavých kapalin se musí v místnosti okamžitě vypnout plynové spotřebiče (včetně kahanů), vypnout elektrický proud, vyhlásit zákaz vstupu nepovolaným osobám a zajistit dobré větrání (nikoli však na chodbu). Rozlitá kapalina se nechá vsáknout do vhodného porézního materiálu, který musí být potom odložen na bezpečné místo.

1.5 Práce s rozpouštědly náchylnými k tvorbě peroxidů

- Ke tvorbě peroxidů při delším styku s atmosférickým kyslíkem dochází zejména u rozpouštědel, jako jsou dialkylethery, dioxan, furan, tetrahydrofuran, cellosolvy, glykolethery, propan-2-ol a nenasycené uhlovodíky.
- Práce s uvedenými rozpouštědly musí být prováděny v digestoři se spuštěnými ochrannými skly. Tam, kde není z provozních důvodů možné pracovat v digestoři, musí se používat ochranný štít nebo brýle.
- Při operacích, při nichž může dojít ke koncentrování peroxidů obsažených v rozpouštědle (vážné nebezpečí výbuchu), musí být rozpouštědla, ve kterých byly zjištěny peroxidy, před použitím nebo před destilací těchto peroxidů zbavena (týká se především diethyletheru a tetrahydrofuranu.) Odstranění peroxidů je nutno ověřit.
- Při zahřívání nádob obsahujících uvedená rozpouštědla se nesmí používat topná hnízda ani otevřený oheň. Je nutné použít lázně vyhřívané vařičem.
- Při destilaci těchto rozpouštědel musí být ponechaný dostatečně velký destilační zbytek (nejméně 10 % původního objemu).

1.6 Práce s alkalickými kovy, hydridy, organokovovými sloučeninami a silnými oxidačními činidly

- Před započatím práce s těmito látkami musí být připraveny vhodné hasicí prostředky pro případ havárie.
- Všechny operace s těmito látkami je nutno provádět s ochrannými prostředky chránícími oči a tvář.
- Před započatím práce s těmito látkami je nutné zkontrolovat stav aparatury, především její neporušenost.

- Na chlazení reakčních nádob s uvedenými látkami se nesmí používat voda nebo alkohol.
- Při otevírání kovových obalů s iontovými hydridy (plech) je nutná zvýšená opatrnost a musí se počítat s přetlakem vodíku. Doporučuje se otvírat tyto nádoby vložené do polyethylenového sáčku naplněného dusíkem.

1.7 Práce s technickými plyny

- Tlakové láhve musí být zajištěny proti pádu řetízky, umístěnými na pevně zabudovaném zařízení (stěna, digestoř, laboratorní stůl).
- Tlakové láhve nesmí být umístěny v blízkosti tepelných zdrojů, vzdálenost tlakové láhve od hořícího plamene musí být nejméně tři metry.
- Laboratoře, ve kterých se tlakové láhve používají, musí být na dveřích viditelně označeny tabulkou o druhu a počtu tlakových lahví.
- V laboratořích mohou být pouze dvě tlakové láhve stejného druhu plynu.
- Plyny je možné z lahví vypouštět pouze přes redukční ventil určený pro daný druh plynu a označený příslušnou barvou.

1.8 Likvidace odpadů

- Jedy a obaly od jedů smí být likvidovány pouze postupy schválenými příslušnými orgány hygienické služby. Do výlevky je možné vylévat pouze zbytky jedů dokonale mísitelných s vodou a to v takovém množství, aby nebyla překročena nejvyšší přípustná koncentrace ve vodních nádržích podle příslušných předpisů.
- Do laboratorních výlevek a jiných laboratorních odpadů je možné vylévat rozpouštědla mísitelná s vodou zředěná nejméně 1 : 10 v množství maximálně 0,5 l. Vodné roztoky kyselin a hydroxidů je možné vylévat zředěné nejméně 1 : 30. Rozpouštědla nemísitelná s vodou, jedy, výbušné látky, kyseliny a hydroxidy s vyšší než uvedenou koncentrací a látky, které s vodou, kyselinami nebo zásadami uvolňují jedovaté nebo dráždivé plyny se do odpadů vylévat nesmí.
- Odpadní rozpouštědla s vodou nemísitelná se po dokonalém odstranění zbytků samozápalných látek a po neutralizaci shromažďují ve výrazně označených kovových nebo skleněných nádobách k tomu určených. Používání nádob z plastů na shromažďování těchto rozpouštědel je nepřípustné.
- Zbytky alkalických kovů, hydridů alkalických kovů a roztoky organokovových sloučenin po reakcích nebo po sušení rozpouštědel je nutné ihned zlikvidovat. Likvidace alkalických kovů se musí provádět v digestoři 96% ethanolem, likvidace draslíku se provádí 96% ethanolem v inertní atmosféře. Hydridy alkalických kovů se likvidují v závislosti na jejich reaktivitě ethyl-acetátem nebo acetone.
- Do nádob na odpadky se nesmí vhazovat látky, které mohou způsobit požár nebo samovznícení. Nádoby na odpadky musí být opatřeny kovovou vložkou.
- Skleněné střepy a odpady s ostrými hranami se musí ukládat do zvláštních nádob.
- Odpad znečištěný oleji (textil, piliny) nebo hořlavými látkami se musí ukládat do uzavřených nádob, nejčastěji zhotovených z plechu.
- Použité filtry vkládáme do připravených polyethylenových sáčků.

1.9 Skladování chemikálií

- Jedovaté látky musí být uzamčeny tak, aby nebyly přístupné nepovolaným osobám. Klíč má pouze osoba odpovědná za práci s jedy. Jedy mohou být uchovávány společně maximálně ve výšce 1,5 m, musí však být od sebe zřetelně odděleny.
- Silné kapalné kyseliny a louhy se mohou uchovávat ve výšce do 165 cm.
- Alkalické kovy musí být uloženy pod vrstvou vysokovroucí inertní kapaliny (petrolej, parafínový olej), rubidium a cesium se musí navíc uchovávat pod atmosférou argonu. Bílý fosfor pod vrstvou vody. Případný úbytek kapalin je nutné doplňovat.
- Odděleně je nutné skladovat látky, které spolu navzájem nebezpečně reagují.

1.10 Použití hasicích přístrojů

V laboratořích či přilehlých prostorách bývají k dispozici následující hasicí přístroje:

Vodní

- vhodné pro hašení pevných organických látek (papír, dřevo, textil)
- použitelné pro hašení hořlavých kapalin rozpustných ve vodě (alkoholy, ketony, atd.)
- nesmí se používat na elektrická zařízení pod napětím, alkalické kovy a látky prudce reagující s vodou.

Příklady značení: **W10Hi, VB 1, V6I, V9I**

Práškové

- vhodné k hašení elektrických zařízení pod napětím, tekutých plynů (propan-butan), tekutých hořlavín (barvy, ředidla, benzíny, oleje, tuky), knihoven, archivů, muzeí
- nesmí se použít k hašení látek jemně rozptýlitelných ve vzduchu (prachu, mouky atd.)

Příklady značení: **PG6Hi, PGKT, PG6IE, PG2IE, PG IIE, PG4IEI**

Pěnové

- vhodné pro hašení hořlavých kapalin nemísících se s vodou (benzín, laky, oleje)
- použitelné pro hašení pevných organických látek
- nesmí se používat na elektrická zařízení pod napětím, alkalické kovy a látky prudce reagující s vodou.

Příklady značení: **VP 9**

Hasicí přístroje CO₂

- vhodné pro hašení elektrických zařízení pod napětím, menšího množství hořlavých kapalin v potravinářském průmyslu
- nesmí se používat k hašení sypkých látek, alkalických kovů, atd.
- špatně hasí tuhé látky schopné tlení a vláknité materiály

Příklady značení: **55, 52**

2 PRVNÍ POMOC PŘI ÚRAZECH V LABORATOŘI

2.1 Poleptání oka

Jestliže vnikne do oka kyselý nebo alkalický roztok nebo látka, která takovýto roztok tvoří, může vážnému poškození zabránit jen okamžitý výplach, na který stačí nesterilní voda. Tento výplach je potřebné provádět co nejdéle. Potom provedeme výplach borovou vodou a zajistíme postiženému co nejdříve odbornou pomoc. V žádném případě se nesmí používat neutralizační roztok.

2.2 Poleptání těla

Je-li pokožka zasažena kyselým nebo alkalickým roztokem, může poleptání zabránit jen odstranění této látky. V první řadě je třeba odstranit zasažený oděv a poleptaná místa ihned a dlouhodobě omývat prudkým proudem vody. Toto omývání je důležitější než použití neutralizačního roztoku. Teprve po důkladném omytí vodou se mohou použít neutralizační roztoky:

- při poleptání kyselinou 6 až 10% roztok uhličitanu sodného
- při poleptání zásadou 2% roztok kyseliny citronové nebo octové

Poleptanou kůži je třeba zakrýt sterilním obvazem. Po poskytnutí první pomoci je třeba ve vážnějších případech dopravit postiženého k lékaři.

2.3 Popálení

Zachránce uhasí všemi dostupnými prostředky oheň (zabalení postiženého do pokrývek) případně zamezí působení zdroje popálení (horká voda, pára a podobně) a odstraní hořlavé a zápalné látky z bezprostředního okolí. Při popálení zvláště přilnavými látkami (asfalt, dehet, plasty, apod.) polije zachránce postižená místa studenou vodou anebo popáleného ponoří do vody. Zasažená místa se musí co nejrychleji ochladit. Z popálené plochy se oděv nesmí strhávat, neodstraňují se pevné látky. Odstraní se jen horké a volně položené nebo chemicky působící předměty. Na popálenou plochu se nic nelije, nesype, ničím se nepotírá (s výjimkou dříve uvedeného ochlazování). Po ochlazení se postižená plocha zakryje čistým sterilním obvazem (vyžehleným kapesníkem, ručníkem). Popálené oči je třeba vypláchnout opakovaně borovou nebo čistou vodou. Jen ve výjimečně dobrém stavu a při malém rozsahu popáleniny, se může podat malé množství tekutiny, má-li postižený chuť pít. Při těžkých popáleninách je zakázáno cokoli podávat. Výjimkou může být vdechnutí

horkých par, kdy je možno dovolit postiženému, aby si vypláchl ústa, případně se napil studené vody.

2.4 Otevřené poranění

Při otevřeném poranění je nutné především zastavit krvácení a zabránit infekci rány. Ránu ošetřujeme podle jejího rozsahu a charakteru krvácení. Drobné rány omyjeme proudem vody a sterilně ošetříme (rychloobvaz, akutol apod.). Při rozsáhlejších poranění zastavíme krvácení tlakovým obvazem, výjimečně škrtidlem. Pokud není rána znečištěna chemickými sloučeninami, nevymýváme ji.

2.5 Vdechnutí škodlivých látek

Orientační představu o nebezpečnosti některých těkavých sloučenin při inhalaci jejich par si lze učinit z hodnot mezní přípustné koncentrace v pracovním ovzduší, které jsou v tabelární podobě uvedeny v **Příloze 2**. Podrobnější údaje o jejich toxicitě lze vyhledat v příslušných bezpečnostních listech.

Dojde-li však při nehodě k jejich inhalaci, postiženého neprodleně dopravíme na čerstvý vzduch, uvolníme mu oděv. Pokud nedýchá, aplikujeme dýchání z plic do plic. V případě nutnosti zabezpečíme rychlou lékařskou pomoc.

3 MATERIÁLY POUŽÍVANÉ V CHEMICKÉ LABORATOŘI

V chemické laboratoři se setkáváme s mnoha různými druhy nádob a jinými součástmi chemických aparatur, jakož i celou řadou rozmanitých pomůcek a měřicích přístrojů. Všechny uvedené předměty jsou zhotoveny z různých materiálů, mezi nimiž převažují sklo, keramika, plasty a kovy. Jsou vybírány tak, aby jejich fyzikální vlastnosti a chemická odolnost optimálně vyhovovaly požadavkům na jejich spolehlivou funkci, bezpečné používání a dlouhodobou trvanlivost v náročných podmínkách laboratoří. Uvedených cílů lze ovšem dosáhnout pouze tehdy, jsou-li rovněž uživatelé těchto zařízení dostatečně informováni o specifických vlastnostech jednotlivých materiálů, zejména o jejich chemické a tepelné odolnosti.

3.1 Sklo

Ze skla je zhotovena naprostá většina laboratorního nádobí a aparatur, poněvadž vykazuje následující užitečné vlastnosti:

- Je průhledné, takže umožňuje pozorovat průběh studovaných reakcí.
- Vůči většině látek je chemicky inertní.
- Při zamezení velkých skokových změn teploty jsou skleněné výrobky běžně použitelné v širokém teplotním rozmezí -200 až $+400$ °C.

Nevýhodou skla je jeho poměrně malá mechanická pevnost, křehkost a také pozvolné stárnutí, jež se projevuje změnami jeho optických a mechanických vlastností.

Protože sklo při vysokých teplotách ostře netaje jako krystalické látky, nýbrž postupně měkne, lze jej sklofoukačským způsobem snadno zpracovat a zhotovit z něj nejrůznější potřebné předměty, včetně složitých součástí aparatur jako jsou chladiče či destilační kolony a jejich hlavy. Z téhož důvodu lze poškozené výrobky také snadno opravit.

Takto optimalizované vlastnosti ovšem nemá každé sklo. Ve 2. polovině 20. století byla postupně zavedena výroba moderních borokřemičitanových skel (obsah $B_2O_3 > 5$ %), jež se vyznačují vynikající tepelnou stabilitou i chemickou odolností. V ČR je to sklo Simax o chemickém složení:

Oxid	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	Al ₂ O ₃
Obsah / %	80,6	13,0	4,0	2,4

Velmi blízké složení mají rovněž skloviny Pyrex (USA, aj.) či Duran (SRN). Vysoký obsah SiO₂ a B₂O₃ v Simaxu se projevuje nízkou hodnotou koeficientu lineární tepelné roztažnosti $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, jež spolu s relativně vysokou tepelnou vodivostí snižuje teplotní gradient vznikající ve stěně skleněného předmětu při náhlých změnách teploty. K těm např. u varného skla pochopitelně snadno dochází, a proto je vhodné mít konkrétní představu o odolnosti nádob či dalších výrobků vůči tzv. *tepelnému šoku*, který udáváme rozdílem teplot

horkého nitra a ochlazovaného povrchu. Při větších rozdílech teplot vzniká ve stěně vnitřní napětí, které po dosažení hraniční hodnoty většinou končí prasknutím stěny výrobku. Skutečná odolnost proti tepelnému šoku závisí kromě koeficientu tepelné roztažnosti a tvaru předmětu především na tloušťce jeho stěny (údaje pro Simax):

Tloušťka stěny / mm	1	3	6	10
Odolnost vůči tepelnému šoku / °C	303	175	124	96

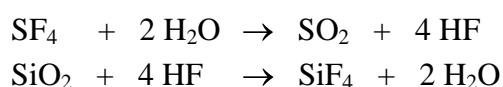
V každém případě je účelné vystříhat se při práci s laboratorním sklem náhlých změn teploty a zabránit tak jeho prasknutí. Současně je třeba chránit povrch skla před mechanicky vytvořenými rýhami či poškrábáním, poněvadž jakákoliv mechanická vada skla může jeho tepelnou odolnost výrazně snížit.

V této souvislosti je třeba si uvědomit, že laboratorní sklo je při výrobě nebo opravách vystaveno teplotám nad 1000 – 1250 °C a v důsledku nerovnoměrného chladnutí v něm vzniká tzv. *vnitřní pnutí*, které je patrné při pozorování v polarizovaném světle. K odstranění tohoto pnutí se výrobky vyhřívají v elektrické peci na tzv. *horní teplotu chlazení*, určitou dobu se temperují a poté se pec několik hodin nechá pomalu chladnout. Technologicky důležité teploty jsou pro každé sklo definovány pomocí viskozity a pro sklovinu Simax mají následující hodnoty:

Transformační teplota	525 °C
Horní teplota chlazení	560 °C
Teplota měknutí	825 °C
Hranice pracovního rozsahu	1260 °C

Transformační teplota určuje praktickou horní hranici použitelnosti skleněných výrobků. V případě Simaxu lze krátkodobě pracovat až při 500 °C, dlouhodobě však raději nepřekračujeme 450 °C.

Chemické složení borokřemičitanových skel zajišťuje rovněž jejich vysokou odolnost proti působení vody, silných kyselin a halogenů s výjimkou fluoru. Vodou a kyselinami se ze skla vyluhuje pouze malé množství Na^+ a K^+ iontů, čímž se na povrchu vytváří tenká vrstvička křemičitého gelu, která chrání sklo před dalším působením chemikálií. Sklo je v závislosti na koncentraci a teplotě více či méně napadáno pouze roztoky hydroxidů, horkou kyselinou fosforečnou, fluorovodíkem a některými fluoridy. Agresivní jsou zejména fluoridy, jako jsou SF_4 , AsF_5 , IF_5 a další halogenfluoridy, které se snadno hydrolyzují za odštěpení HF. Protože fluorovodík reaguje se sklem za tvorby plynného SiF_4 a vody, může probíhat cyklická reakce, např.



Malé počáteční množství vody tak může postupně rozložit velké množství fluoridů. Poněvadž se přitom zeslabuje stěna skleněné nádoby a narůstá v ní tlak vznikajícího SiF_4 , může nakonec ampule s plynem explodovat!

Nakolik se liší reaktivita kyselin a louhů vůči přístrojovému borokřemičitanovému sklu, dobře demonstrují následující údaje. Při působení 96% H_2SO_4 činí hmotnostní úbytek $\sim 0,1 \text{ mg cm}^{-2} \text{ den}^{-1}$, kdežto u 35% NaOH ztráta hmotnosti dosahuje $15 \text{ mg cm}^{-2} \text{ den}^{-1}$. I když rychlost leptání postupně klesá, je zřejmé, že vznik povrchové vrstvičky s odlišným chemickým složením pevnost a odolnost skla výrazně snižuje.

Ačkoliv v současné době je většina laboratorního skla vyráběna ze skloviny Pyrex či Simax a na výrobku je druh skloviny vyznačen, odměrné nádoby, teploměry a tzv. spotřební sklo (zkumavky, nálevky, navažovací lodičky atd.) jsou převážně vyráběny z měkkých, sodno-draselných nebo sodno-vápenatých skel, jejichž koeficient tepelné roztažnosti může dosáhnout až $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Zpracovávají se snadněji než skla typu Pyrex, poněvadž mají nižší teplotu měknutí ($\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$) i horní hranici pracovního rozsahu ($\sim 980 \text{ }^\circ\text{C}$). Jejich tepelná i chemická odolnost je však nižší než u tvrdých borokřemičitanových skel.

V ČR se navíc můžeme setkat s chemickým nádobím vyrobeným ze staršího borokřemičitanového skla Sial se zvýšeným obsahem Al_2O_3 nebo z německého skla Jena Rasotherm. Jejich $\alpha = 4,5 - 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, což nedovoluje přímé natavení dílů ze Simaxu a tudíž ani jejich opravy.

Je-li zapotřebí pracovat ve skle při teplotách nad $500 \text{ }^\circ\text{C}$, např. při použití trubic pro žhánání a spalování, využíváme speciálních vysokoteplotních skel, která mají transformační teplotu vyšší než $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro ještě vyšší teploty pak přichází v úvahu pouze *křemenné sklo*, což je velmi čistý SiO_2 ve sklovité formě. Jelikož jeho teplota měknutí leží až při $1580 \text{ }^\circ\text{C}$, lze křemenné sklo používat do teploty cca $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Při dlouhodobém zahřívání nad teplotu $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ však dochází k tzv. *odskelnění* neboli *devitifikaci* křemenného skla, jež je způsobena postupnou zpětnou krystalizací skla za tvorby β -*crystalitu*, vysokoteplotní krystalické formy oxidu křemičitého. V důsledku devitifikace se sklo stává opakní až mléčně zakalené a ztrácí mechanickou pevnost. Určitou prevencí je udržování úzkostlivé čistoty povrchu skla, které je nutno chránit před znečištěním prachem, olejem, zbytky chemikálií a otisky prstů.

Další předností křemenného skla je velmi nízká hodnota koeficientu tepelné roztažnosti $\alpha = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, která umožňuje extrémní odolnost výrobků vůči tepelnému šoku. Např. ponoření do rudého žáru zahřátého křemenného kelímku do ledové vody nevede k jeho poškození.

Zatímco optická propustnost laboratorního skla rychle klesá, je-li vlnová délka záření kratší než 320 nm , velmi čisté křemenné sklo (např. značky Suprasil) vykazuje vysokou transmitanci ještě při 200 nm . Využívá se proto pro spektroskopii v UV oblasti a při konstrukci fotochemických reaktorů.

V důsledku vysoké teploty měknutí je ke sklofoukačskému zpracování křemenného skla zapotřebí teplot $1600 - 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ dosažitelných např. v kyslíko-vodíkovém plameni. Práce je však mnohem obtížnější než s borokřemičitanovými skly a výrobky z křemenného skla jsou proto několikrát dražší než stejné předměty ze skla. Sortiment je proto užší a většinou se

omezuje na trubice, tyče a nezábrusové nádoby. Některé firmy však nabízejí i zábrusy, trubice s koncovým závitem pro šroubové spoje a kohouty i zakázkovou výrobu složitějších aparatur.

V případech, kdy je vysoká teplota omezena na určitý úsek aparatury, lze z křemenného skla zhotovit pouze tuto část a zábrusy či kohouty z borokřemičitanového skla na ni natavit prostřednictvím *přechodových skel* s postupně narůstajícím koeficientem lineární tepelné roztažnosti.

3.2 Keramika

Z hlediska použití lze laboratorní keramiku přibližně rozdělit na tři skupiny: porcelán, vysokoteplotní keramiku a vláknité keramické materiály s tepelně izolačními vlastnostmi. Z chemického hlediska se vesměs jedná o metalosilikáty nebo oxidy některých lehkých kovů.

Porcelán se vyrábí vypalováním výrobků zhotovených z plastické směsi kaolinu (50 %), oxidu křemičitého (25 %) a živce (25 %). Hotový porcelán je tvořen sklovitou základní hmotou, jež vedle nerozpuštěných částic křemene obsahuje navzájem prorůstající jehličky vykrystalovaného mullitu ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$). Jedná se tedy o svého druhu kompozitní materiál a jako takový vykazuje lepší tepelnou i mechanickou odolnost než sklo. Zhotovují se z něj proto např. Büchnerovy nálevky, desky do exsikatorů, navažovací lodičky a třecí i odpařovací misky, tedy předměty, u nichž neprůhlednost porcelánu není na závadu. Tyto výrobky jsou opatřeny sklovitou glazurou, s níž se podruhé vypalují při teplotě okolo 1450 °C. Mají vysokou odolnost vůči kyselinám i zásadám a lze je používat do teploty 1000 °C. Podobně jako borokřemičitanové sklo leptají porcelán pouze kyselina fluorovodíková a za horka kyselina fosforečná a koncentrované roztoky hydroxidů. Porcelán atakují rovněž roztavené alkalické hydroxidy, uhličitany, boritany a kyanidy. Protože oxidy většiny kovů se v žáru rozpouštějí v glazuře, žíháme je raději v nádobách bez glazury

Z neglazovaného porcelánu se vyrábějí žíhací trubice, spalovací kelímky a lodičky, jež lze používat až do teploty 1350 °C. Pro ještě vyšší teploty se používá hlavně oxidová keramika tvořená převážně oxidy Al_2O_3 , MgO nebo ZrO_2 spékánymi za vysokých teplot. Protože vzniklá keramika vykazuje mimořádnou tvrdost a vysokou pevnost, oxidy se sintrují přímo na finální výrobky, jako jsou trubky, kapiláry a ochranné trubice pro termočlánky nebo kelímky, které dobře odolávají vysokým teplotám i různým chemikáliím. Nejdolnější je keramika obsahující okolo 99,5 % čistého oxidu, kterou lze využívat i při teplotách, jež jsou jen o 300 – 600 °C nižší, než je teplota tání odpovídajícího oxidu:

Oxid	Al_2O_3	ZrO_2	MgO
T. t. krystalického oxidu / °C	2050	2715	2825
Hranice použitelnosti / °C	1700	2200	1700 ^{a)} / 2300 ^{b)}

^{a)} v redukční atmosféře; ^{b)} v oxidační atmosféře

Pro ještě vyšších teploty lze použít grafitovou keramiku, jež je často využívána pro vysokoteplotní studie materiálů, které s grafitem nereagují, a v metalurgii. Protože grafit je nad 690 °C oxidován vzdušným kyslíkem, je nezbytné, aby při vyšších teplotách byl chráněn v atmosféře argonu nebo ve vakuu. Za těchto podmínek je použitelný až do 3000 °C.

Za určitých okolností může být výhodnější použití tzv. *sklovitého uhlíku*, jenž je extrémně chemicky odolný vůči silným kyselinám včetně HNO₃, louhům, alkalickým kovům a solným taveninám. Na rozdíl od grafitu je totiž amorfni a nemůže vytvářet žádné interkaláty. Na vzduchu jej lze zahřívat do 600 °C, v inertní atmosféře až do 3000 °C. Kromě trubic a jiných polotovarů jsou z něj vyráběny také kádinky, kelímky a lodičky, které představují levnější alternativu k platinovému nádobí. Jelikož se jedná o zcela čistý uhlík, lze jej použít rovněž k analytickým účelům pro přípravu vzorků nebo k rafinaci polovodičů.

K tepelné izolaci pecí a různých aparatur se v chemických laboratořích dlouhá léta používaly desky, tkaniny a šňůry zhotovené z tzv. *asbestu*, vyráběného z vláknitých křemičitanů typu serpentinu nebo amfibolu. Jelikož se časem ukázalo, že vdechování asbestového prachu má prokazatelně karcinogenní účinky a vede k nádorovému onemocnění plic, byl asbest postupně nahrazen biologicky neškodnými materiály. Jedná se převážně o mikrovlákna na bázi křemičitanů vápenatých (v ČR např. Superwool) nebo hořečnatých (Insulfrax) s nejvyšší teplotou trvalého použití 1000 nebo 1160 °C. Používají se k výrobě všech druhů termoizolačních materiálů i tzv. „asbestových sítěk“ nad plynové kahany. Pro teploty 1260 – 1540 °C jsou k dispozici obdobné výrobky z hlinitokřemičitanových vláken (v ČR Sibrál).

3.3 Kovy

V chemické laboratoři nacházíme celou řadu zařízení a přístrojů, jejichž podstatná část je kovová, zhotovená převážně ze železa, mosazi nebo hliníku. Běžný laboratorní stojan má obvykle litinový podstavec a ocelovou tyč, z litiny jsou rovněž žíhací kruhy a starší křížové svorky. Novější svorky a držáky jsou již hliníkové, stejně jako různé hrnce a jiné nádoby. Kovové jsou rovněž drobné laboratorní pomůcky, jako jsou nerezové lžičky a špachtle, pinzety, kelímkové kleště a šroubové či pérové hadicové tlačky. Současným trendem je postupné nahrazování povrchově chromované či niklované oceli nebo mosazi korozivzdornou nerez ocelí třídy 18/10. Je však třeba mít na paměti, že ani korozivzdorná ocel zdaleka nedosahuje chemické odolnosti skla, a proto ji zbytečně nevystavujeme působení par kyselin a jiných agresivních chemikálií. Pokud přesto došlo k expozici, po skončení pokusu nerezové předměty opláchneme vodou a osušíme.

Z ostatních kovů se běžně používá rtuť jako náplň kapalinových teploměrů a manometrů. Kvůli vysoké toxicitě je však její používání postupně omezováno a rtuťové teploměry jsou nahrazovány termočlávkovými nebo Pt-odporovými teploměry. Podobně se místo rtuťových manovakuometrů stále více používají bezpečné avšak dražší digitální přístroje s membránovým nebo piezoelektrickým čidlem.

Pro žhání za vysokých teplot (max. 1200 – 1400 °C), reakce s kyselinou fluorovodíkovou a práce s různými solnými taveninami se používají platinové (t. t. 1769 °C), misky a kelímky. Poněvadž čistá platina je velmi měkká a při teplotách 700 – 1000 °C se snadno deformuje, jsou Pt-nádoby určené pro žhání a tavení většinou zhotoveny ze slitin Pt/Ir 97/3, popř. Pt/Au 95/5, jež lze používat při 1200 °C a maximální teplota může krátkodobě dosáhnout 1400, popř. 1300 °C.

I když Pt za nižších teplot odolává běžným kyselinám (mimo konc. HBr a HI) a louhům, za vyšších teplot se rozpouští v *lučavce královské* (konc. HNO₃ : konc. HCl = 1 : 3) a je napadána všemi halogeny, které se uvolňují, pokud jsou jejich sloučeniny zahřívány s některým oxidačním činidlem. Za přístupu vzduchu je silně korodována roztavenými kyanidy alkalických kovů a při teplotách nad 400 – 500 °C také v taveninách alkalických hydroxidů. Je třeba ji rovněž chránit před kontaktem s B, C, Si, P, As a jejich sloučeninami, které se v žáru mohou redukovat na tyto prvky. Při zahřívání plamenem plynového kahanu nesmí Pt být v kontaktu s vnitřním redukčním kuzelem, poněvadž by se mohl tvořit karbid platiny.

Pro práci s alkalickými a oxidačně působícími taveninami můžeme platinu nahradit mnohem levnějšími kelímky nebo miskami z čistého niklu, které jsou na vzduchu použitelné do teploty 800 °C.

S použitím převážně kovových aparatur se většinou setkáme pouze ve fluorové chemii nebo při studiu chemických reakcí za vysokých tlaků. Konstruuji se jako vakuové linky nebo vysokotlaké aparatury s využitím komerčně dostupných fitinků a ventilů z korozivzdorných nerez ocelí. Práce s fluorem, halogenfluoridy nebo bezvodým HF za vyšších teplot však vyžadují aparatury zhotovené z Monelova kovu, slitiny s obsahem max. 67 % Ni, 27 % Cu a přídatkem 2 – 3 % Fe a Al, která se při korozi pokrývá ochrannou vrstvičkou NiF₂.

3.4 Plasty a elastomery

Patrně k největším změnám v sortimentu laboratorních materiálů za posledních 50 - 60 let došlo ve skupině organických polymerů tvořících základ různých plastů a elastomerů. Zatímco dříve se prakticky používaly pouze pryžové zátky a hadice z přírodního kaučuku, v současné době máme k dispozici desítky plastů a elastomerů, z nichž lze účelně vybrat takové, jež nejlépe vyhovují požadavkům na jejich chemickou i tepelnou odolnost a mechanické vlastnosti.

Z plastických hmot si v následujícím krátkém přehledu povšimneme zejména těch, které přicházejí do styku přímo s chemickými médii a vyrábějí se z nich např. lahve, odměrné nádoby, kádinky, baňky a různé trubice, fitinky a ventily, z nichž je možno konstruovat složitější aparatury.

Jak je patrné, odolnost plastů a elastomerů vůči chemickým látkám značně kolísá podle podmínek působení. Výsledek výrazně závisí jak na teplotě, tak na celkové době působení a i v rámci určité třídy sloučenin lze najít zřetelné rozdíly. Např. u aldehydů, ketonů a karboxylových kyselin jsou nízkomolekulární a tudíž nízkovroucí sloučeniny agresivnější

než látky s vyšší molekulovou hmotností, působení vodných roztoků amoniaku, alkalických hydroxidů nebo HNO_3 závisí na jejich koncentraci atd. Chceme-li proto posoudit odolnost určitého materiálu, hledáme informace v podrobnějších přehledech výrobců nebo distributorů laboratorních potřeb, kde lze zpravidla nalézt údaje pro jednotlivé chemické sloučeniny, pro teploty 20, 50 a 100 °C a často také pro dvě různé doby působení (7 a 30 dnů). Je ovšem vhodné porovnat údaje alespoň ze dvou různých zdrojů, poněvadž vyjadřování klasifikace odolnosti nebylo dosud sjednoceno. Pro některé plasty sice lze nalézt kvantitativní údaje o hmotnostním přírůstku při vybrané teplotě a době působení určité látky, ale většinou se neudává, zda je absorpce vratná, nebo jestli dochází k nevratnému poškození plastu. To se může projevit ztrátou mechanické pevnosti a vznikem prasklin, u elastomerů pak ztrátou pružnosti a tudíž i schopnosti těsnit spoje ve fitincích nebo ventilech.

Úroveň odolnosti plastů vůči chemickým sloučeninám je pro danou látku samozřejmě třeba individuálně posoudit vzhledem k předpokládanému způsobu použití. Vyhovuje-li např. určitý plast pro zhotovení odměrného válce, jenž bude s odměřovanou látkou v kontaktu 1 – 2 minuty, na materiál lahve, v níž bude tatáž látka skladována několik let, budeme pravděpodobně klást vyšší nároky. A pro třídní zahřívání reakční směsi s touto látkou nad 100 °C v baňce pod zpětným chladičem bude možná zapotřebí zvolit baňku zhotovenou z ještě odolnější hmoty. Bohužel, čím je plastická hmota nebo elastomer chemicky odolnější, tím je také dražší.

Se zřetelem na tyto skutečnosti také výrobci volí materiály pro výrobu jednotlivých skupin chemického nádobí a dalších laboratorních potřeb. Odměrné nádoby, kádinky, odsávací a Erlenmeyerovy baňky, nálevky, násypky a Büchnerovy nálevky se vyrábějí především z levnějších polyolefinů, jako jsou PP a PMP. Kádinky pro práci za vyšších teplot, baňky opatřené zábrusovým hrdlem, ale i dělicí nálevky a chladiče jsou vyráběny z PTFE nebo z termoplastických druhů teflonu FEP a PFA, které jsou průsvitné až průhledné, takže lze přímo pozorovat jejich obsah.

V literatuře jsou pro jednotlivé plastické hmoty a elastomery používány ustálené zkratky, které byly přejaty také pro tuto skripta:

Zkratka/ obchodní název	Chemický název	Teplota zkřehnutí / °C	Nejvyšší teplota použitelnosti / °C
LDPE	polyethylen s nízkou hustotou	-100	+80
HDPE	polyethylen s vysokou hustotou	-100	+120
PP	polypropylen	-40	+135
PMP	polymethylpenten	+20	+175
PTFE/Teflon	polytetrafluorethylen	-267	+260
PFA	perfluoralkoxyfluorpolymer	-270	+250
PCTFE/Kel-F	polychlortrifluorethylen	-255	+155

FEP	kopolymer tetrafluorethylen-hexafluorpropylen	-260	+205
ECTFE/Halar	kopolymer ethylen-chlortrifluorethylen	-105	+150
PVDF/Kynar	polyvinylidenfluorid	-62	+150
PVC	polyvinylchlorid	-30	+70
FPM/Viton -elastomer	kopolymer vinylidenfluorid-hexafluorpropylen	-17	+200
FETFE - elastomer	kopolymer vinylidenfluorid-tetrafluorethylen	-23	+240
FFKM/Kalrez-elastomer	perfluorkaučuk	-20	+280
NBR/Buna N/ Perbunan -elastomer	kopolymer butadienu a akrylonitrilu	-54	+80
EPDM - elastomer	kopolymer ethylenu a propylenu	-54	+130
SI/Silicone -elastomer	polyorganosiloxany	-62	+260
NR - elastomer	pryž z přírodního kaučuku <i>cis</i> -polyisopren	-55	+70

Orientační informace o chemické odolnosti uvedených polymerů vůči některým skupinám sloučenin:

Sloučeniny (t = 20 °C)	LDPE	HDPE	PP	PMP	PTFE	PFA	FEP	PCTFE	ECTFE	PVDF	PVC
Aldehydy	G	G	G	G	E	E	E	E	E	E	N
Alkoholy, báze	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Báze	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Estery	G	G	G	G	E	E	E	E	E	C	N
Ethery	N	F	N	N	E	E	E	E/G	E	E	F
Ketony	G	G	G	F	E	E	E	E	G	N	N
Kyseliny organické	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Kyseliny minerální	E	E	E	E	E	E	E	E	G	E	E
Oxidanty	F	F	F	F	E	E	E	E	F	G	G
Uhlovodíky alifatické	F	G	G	F	E	E	E	E	E	E	E
Uhlovodíky aromatické	F	G	F	F	E	E	E	G	E	E	N
Uhlovodíky halogenované	N	F	F	N	E	E	E	G/F	E	N	N

E – velmi dobrá odolnost; G – dobrá odolnost; F – nízká odolnost; N – nevhodné

Lahve pro uchování chemikálií se kromě již uvedených polymerů vyrábějí rovněž z LDPE a HDPE. Vzhledem k většinou dlouhodobému kontaktu se skladovanou sloučeninou, je účelné raději vybrat láhev z odolnějšího plastu. Ani tak se však nemusí podařit předejít všem problémům. Kovalentní těkavé fluorované sloučeniny a některé oxidy nekovů (např. AsF_3 , IF_5 či NO_2) se natolik dobře rozpouštějí ve fluorovaných olefinech PTFE, FEP či PFA, že po jisté době prodifundují stěnou nádoby a na její vnější straně se potom hydrolyzují. Množství absorbované látky může v některých případech dosáhnout až 10 % hmotnosti plastu a zpětná desorpce bývá i ve vakuu poměrně pomalá. Proto se i ve skleněných nebo kovových aparaturách, které obsahují různá těsnění, fitinky nebo jehly ventilů z teflonu, může přihodit, že po přechodu ke studiu jiného reakčního systému budeme mít produkty kontaminovány sloučeninami z předchozího experimentu.

Co se týče elastomerů, v chemické laboratoři se s nimi setkáváme především v podobě hadic, ochranných rukavic a různých pružných těsnění, jež mají nejčastěji podobu O-kroužků. Hadice se vyrábějí jak ze skutečně měkkých pryží, tak i z pevnějších ale dostatečně ohebných plastů. Do první skupiny náleží hadice z přírodního kaučuku (NR) a různých syntetických pryží, které jsou natolik pružné, že je lze přímo nasunout na skleněnou olivku nebo trubičku vhodného průměru. Po chemické stránce se jedná např. o butylkaučuk (kopolymer isobutylenu a isoprenu), nitrilovou pryž Buna N (kopolymer butadienu a akrylonitrilu), neopren neboli polychlorpren (polymer 2-chlorbuta-1,3-dienu), měkčený PVC, silikonovou pryž (polyorganosiloxan) nebo Viton. Jejich chemickou odolnost vůči konkrétním látkám je třeba hodnotit i individuálně. Např. z měkčeného PVC většina rozpouštědel vyluhuje změkčovadlo, takže hadice rychle tvrdnou.

Do druhé skupiny spadají např. LDPE, PEEK (polyetheretherketon), teflon PTFE, FEP a PFA, jež mají vesměs dobrou až výbornou chemickou odolnost. Ke skleněným aparaturám se připojují pomocí šroubových spojů nebo plastových či kovových fitinků, takže spoj je zpravidla vakuově těsný a často také odolný vůči přetlaku až 500 kPa.

Hadice z teflonu a dalších polyolefinů se dodávají rovněž v podobě tepelně smrštitelných polotovarů (angl. *heat shrink tubing*), které se po zahřátí horkovzdušnou pistolí na předepsanou teplotu smrští se cca 1,4 až 3-krát, takže těsně obemknou i ne zcela pravidelný tvar. Jsou proto vhodné zejména pro rychlé provizorní opravy prasklých částí skleněných aparatur.

Ochranné, chemicky odolné rukavice se vyrábějí z PVA (polyvinylalkohol), PVC, neoprenu, butylového a nitrilového kaučuku nebo z Vitonu a při daném materiálu se mohou lišit tloušťkou a provedením vnitřního povrchu. Pro větší univerzálnost a zajištění maximální ochrany uživatelů mohou být i vícevrstvé, zhotovené z několika druhů pryže nebo tzv. *máčené*, kdy je ochranný účinek vnitřní latexové rukavice zvýšen ponořením do taveniny chemicky odolnějšího materiálu, např. PVA, který na latexu vytvoří poměrně silnou vrstvu. Významní globální dodavatelé laboratorních potřeb a ochranných bezpečnostních pomůcek na svých webových stránkách (např. www.coleparmer.com) zpřístupnili interaktivní databázi

chemické kompatibility ochranných rukavic, která umožňuje kvalitativní porovnání stupně ochrany, jež jednotlivé materiály poskytují při práci s určitou chemickou látkou. V některých případech jsou uvedeny také hodnoty tzv. *doby průniku* (angl. *permeation breakthrough time*), což je doba, jež uplyne od počátku testu do první detekce sledované sloučeniny uvnitř rukavice.

O-kroužky zhotovené z různých druhů pružných elastomerů nalézají široké uplatnění nejen v chemické laboratoři ale obecně v různých pneumatických a hydraulických zařízeních, kde slouží jako těsnicí element ve ventilech, fitincích, vývěvách a čerpadlech. Jejich rozměry, tj. vnitřní i vnější průměr a tloušťka, jsou proto normalizovány v metrických i palcových mírách a vyjádřeny třímístným číselným kódem. Poněvadž působením různých látek mohou elastomery, z nichž jsou O-kroužky zhotoveny, ztvrdnout nebo naopak nabobtnat, výrazně zvětšit svůj objem a ztratit kluzné vlastnosti, je účelné seznámit se s chemickou odolností jednotlivých elastomerů a O-kroužky v aparaturách vyměňovat, aby vždy byly kompatibilní se studovanými sloučeninami. Jedná-li se o vakuové aparatury, je vhodné brát v úvahu rovněž permeabilitu vybraného elastomeru pro atmosférické plyny.

Stručný přehled chemické odolnosti šesti základních elastomerů, z nichž se vyrábějí O-kroužky, přináší následující tabulka, která pro srovnání uvádí i chování pryže z přírodního kaučuku (NR) na bázi *cis*-polyisoprenu.

Sloučeniny (t = 20 °C)	NBR	EPDM	SI	NR	FPM	FETFE	FFKM ^{d)}
Aldehydy	N	E	E	F	N	E	E
Alkoholy	G/F	E/F	E/G	E/G	G/F	E	E
Báze ^{a)}	E	G	E	E	G ^{f)}	E	E
Estery	N	G	F/N	F	N	E	E
Ethery	N	F	N	N	F	F ^{c)}	E
Ketony	N	E	N	F	N	F/N ^{b)}	E
Kyseliny organické	F	E	F	G	G/F ^{g)}	E	E
Kyseliny minerální	G/F	G/F	F/N	G/N	E	E	E
Oxidanty	N	G	N ^{e)}	F	E	E	E
Uhlovodíky alifatické	E	N	N	N	E	E	E
Uhlovodíky aromatické	N	N	N	N	E	E	E
Uhlovodíky halogenované	N	N	N	N	E/F	E	E
Amoniak (plynný)	G	E	F	N	N	E	E

E – velmi dobrá odolnost; G – dobrá odolnost; F – nízká odolnost; N – nevhodný
^{a)} údaje pro 50% NaOH; ^{b)} pro $\geq C_3$ bobtná 3 až 4 krát; ^{c)} pro $\geq C_4$ bobtná 2 až 3 krát; ^{d)} odolností se blíží PTFE, za horka reaguje pouze s fluorem, některými halogenfluoridy a roztavenými alkalickými kovy; ^{e)} E pro O₃, G pro 90% H₂O₂; ^{f)} N pro bezvodý NH₃ a aminy; ^{g)} N pro bezvodou HCOOH a CH₃COOH

Uvedené materiály mají sice zpravidla dostatečné kluzné vlastnosti, avšak vykonávají-li pravidelný rotační pohyb, jako např. ve sklo-teflonových ventilech, může jejich živostnost prodloužit nanesení tenké vrstvičky zábrusového tuku. Nejjednodušší cestou, jak nanést rovnoměrný a opravdu tenký povlak, je promnout O-kroužek mezi prsty, na něž jsme rozetřeli nepatrné množství mazadla. To je třeba zvolit tak, aby O-kroužek jeho působením nenabobtnal. Proto silikonovým tukem nenatíráme O-kroužky z SI a Ramsayův tuk není vhodný, např. pro EPDM a SI.

Zábrusový tuk může O-kroužky z méně odolných materiálů do jisté míry také chránit před účinky agresivních sloučenin. Např. impregnace povrchu Vitonu silikonovým tukem umožní jeho použití v prostředí nízkovroucích ketonů a tenká vrstvička perfluorovaného mazadla typu Krytoxu představuje vcelku univerzální ochranu. Jedná se však vždy o nouzové opatření, jež by nemělo být používáno jako standardní postup nebo pro dlouhodobou ochranu O-kroužků.

V poslední době některé firmy řeší nedostatečnou chemickou odolnost materiálů O-kroužku tak, že O-kroužek z levnějšího elastomeru, např. NBR nebo FPM, je opatřen povlakem z teflonu FEP o tloušťce několika desetin mm. Takové O-kroužky (např. CAPFE) však jsou poměrně tvrdé i méně pružné a pro zajištění spolehlivé těsnosti spoje vyžadují vyšší přítlačnou sílu.

3.5 Mazadla zábrusů a kohoutů

Pracujeme-li v zábrusové aparatuře za atmosférického tlaku s látkami, kterým nevádí kontakt se vzdušným kyslíkem nebo vlhkostí, není v zásadě nutné zábrusy mazat. Chceme-li však zabránit proniknutí vzduchu do aparatury nebo naopak úniku těkavých látek mimo aparaturu, popř. pracovat ve vakuu, je nezbytné zábrusy utěsnit. To lze provést např. pomocí *PTFE zábrusových manžet* (viz 4.1.3), avšak nejčastěji se pro tento účel používají zábrusové tuky, které slouží rovněž k mazání skleněných kohoutů. Zábrusové tuky mají za laboratorní teploty charakter vazelíny, takže na namazaných plochách vytvářejí tenký film, který umožňuje otáčení kohoutů či zábrusů bez narušení jejich těsnosti. Při vyšších teplotách však jejich viskozita rychle klesá a podtlakem mohou být nasáty dovnitř aparatury, která tak ztratí svoji těsnost.

Ke shodnému výsledku vede rovněž rozpouštění některých látek, zejména organických rozpouštědel v zábrusových tucích. Pracujeme-li v zábrusové aparatuře s horkými rozpouštědly, např. při jejich destilaci anebo varu pod zpětným chladičem, může být tuk ze zábrusu úplně vymyt. Dojde tak nejen ke ztrátě těsnosti, ale současně i ke kontaminaci reakční směsi zábrusovým tukem. To se potom může negativně projevit na čistotě produktů, které ze směsi izolujeme.

Pokud hodláme aparaturu s mazanými zábrusy a kohouty čerpat na nižší tlak než cca $1 \cdot 10^{-3}$ Torr a udržet ho i ve statických podmínkách, tj. při odpojené vývěvě, hraje roli také

tenze par samotné zábrusové vazelíny. V takovém případě je nezbytné používat výhradně kvalitní zábrusový tuk pro vysoké vakuum, u něhož výrobce garantuje tenzi par.

Je tedy zřejmé, že zábrusový tuk je třeba účelně zvolit tak, aby vyhovoval předpokládaným podmínkám experimentu. Přitom musíme uvážit:

- jaké nejvyšší teplotě budou mazané zábrusy a kohouty vystaveny
- zda, budeme pracovat za atmosférického tlaku nebo ve vakuu
- jaká rozpouštědla nebo jiné těkavé sloučeniny budou se zábrusovým tukem v kontaktu.

Při rozhodování lze vycházet z následující tabulky, která přináší krátký přehled základních typů zábrusových tuků, jejich vlastností a použitelnosti.

Obchodní název ^{a)}	Chemické složení	Rozsah použitelnosti / °C	Tenze par / / Torr (při 20 °C)
Apiezon M	uhlovodíky	10 až 30	10^{-8}
Ramsay	uhlovodíky + nevulkanizovaný kaučuk	10 až 30	10^{-4} až 10^{-5}
DC Silicone	polyorganosiloxany	-40 až 200	$< 10^{-5}$
Kel-F Grease	nízkomolekulární polychlorotrifluorethylen	-18 až 180	$< 10^{-3}$
Krytox GPL	perfluoropolyethery + PTFE	-35 až 204	10^{-7}
Krytox LVP	perfluoropolyethery + PTFE	-20 až 260	10^{-12}

^{a)} zábrusové tuky Apiezon se vyrábějí v Anglii, ostatní v USA, jsou však distribuovány v globálním měřítku. V ČR se vyrábí zábrusový tuk Ramsay a silikonová vazelína Lukosan.

Z hlediska rozpustnosti a odolnosti vůči chemickým látkám lze zábrusové tuky rozdělit na tři základní skupiny:

Základ vazelíny	Rozpouštědla	Chemicky napadána
Uhlovodíky	uhlovodíky a jejich halogenderiváty, nepolární rozpouštědla	reaktivními halogenidy (BCl_3 , POCl_3 , atd.), oxidačními reagenty (O_3 , HNO_3)
Polyorganosiloxany	uhlovodíky a jejich halogenderiváty, ethery, ketony, estery	reaktivními fluoridy a fluorid- oxidy, konc. HNO_3 , HClO_4 . Některé druhy rychle stárnou, zejména vlivem UV záření a roste jejich viskozita.
Perfluoropolyethery	Freon 113 (nejlepší), fluorované uhlovodíky (dobrá), chlorované uhlovodíky (nízká) rozpustnost, v ostatních rozpouštědlech nerozpustné	za normální teploty inertní

Jak silikonové, tak i fluorované zábrusové tuky je před případnou opravou rozbitého skla nutno ze zábrusů a kohoutů důkladně odstranit. Na rozdíl vazelin na bázi uhlovodíků, které se za vysokých teplot beze zbytku spálí, ze silikonového tuku zbyde SiO_2 , jenž zůstává na skle jako bílý povlak. Zábrusové tuky typu Krytoxu jsou sice nehořlavé, avšak za teplot nad $300\text{ }^\circ\text{C}$ pyrolyzují za vzniku těkavých a extrémně toxických fluorovaných sloučenin a současně může dojít k určitému leptání skla za tvorby SiF_4 . Protože Krytoxy obsahují v perfluorpolyetherovém oleji jako zahušťovadlo ještě práškový PTFE, je nutné použít dvoufázové čištění. Nejprve Freonem 113 nebo podobným rozpouštědlem rozpustíme olej a potom pomocí čisticí suspenze s detergentem a vhodného kartáčku odstraníme z povrchu zabroušených ploch částice PTFE.

3.6 Filtrační papír a jiné materiály pro filtraci

Filtrací zpravidla rozumíme proces oddělení pevných částic z kapalně nebo plynné fáze a v chemii náleží mezi jednu z nejčastějších operací. Je založena na propouštění výchozí suspenze nebo aerosolu průlničitou destičkou, např. skleněnou fritou, nebo membránou, jež může být vytvořena z vláken celulózy, některé plastické hmoty či keramického materiálu.

V laboratorní praxi je nejběžnější používání filtračního papíru, jenž je vyroben z vláken rafinované celulózy. Filtrační papíry jsou na trhu v mnoha různých provedeních, optimalizovány pro řadu různých účelů. Jejich nejdůležitější vlastností je střední velikost pórů, která určuje, jak velké budou nejmenší částice, které filtr zachytí. Pro rychlou orientaci většina světových výrobců (viz např. www.sartotirus-stedim.com; www.whatman.com) specifikuje velikost pórů barevným a číselným kódem na obalech papíru.

Další jemnější dělení v rámci určité porozity potom např. zahrnuje:

- *kvalitativní filtrační papíry* pro rutinní analýzy bez gravimetrických stanovení. Bývají upraveny tak, aby neztrácely pevnost při filtraci kapalných vzorků.
- *kvantitativní filtrační papíry* pro gravimetrickou analýzu jsou zhotoveny z celulózy, z níž byly kyselinou vymyty zbytky minerálií. Podíl popela po spálení je proto u nich $\leq 0,01\%$.
- *filtrační papíry pro separaci fází* slouží k oddělení organické a vodné fáze a v některých případech mohou nahradit dělicí nálevku. Papír je v tomto případě impregnován silikony, takže je hydrofobní a je schopen zadržovat vodu při současném propouštění organických rozpouštědel.

Většina druhů filtračního papíru se dodává jako archy či role, ale také jako kruhové disky různých velikostí a již hotové skládané filtry. Kvalitativně velmi blízké filtračnímu papíru jsou různé druhy papíru pro chromatografii, které se vedle tloušťky a měrné hmotnosti [g m^{-2}] odlišují především rychlostí kapilárního vztlínání destilované vody, která se pohybuje

od 60 do 240 mm/30 min. Stejný papír slouží rovněž k výrobě pH papírků a papírových proužků pro jiné analytické testy. Z celulóзовých vláken se konečně vyrábějí i kelímky používané v Soxhletových extraktorech.

Filtračnímu papíru se vzhledem podobají rovněž filtry vyráběné z mikrovláken borokřemičitanového skla nebo křemene, které odolávají teplotám až 500, resp. 900, °C. Jsou mechanicky i chemicky stabilní, takže je možné použít je k filtraci i silně kyselých roztoků. Některé druhy zachycují až 99,99 % částic $\geq 0,3 \mu\text{m}$, a proto se využívají při monitorování částicového znečištění vzduchu a plyných emisí.

Stále častěji jsou v laboratořích využívány také filtrační membrány zhotovené z různých polymerů, jako jsou PP, PVDF, PTFE nebo acetát celulózy. Dodávají se převážně jako velmi husté filtry s porozitou v rozsahu 0,2 až 1,0 μm , určené pro jednorázové použití. Bývají hermeticky uzavřeny v plastových pouzdrech různých „in line“ filtrů nebo filtrů, které lze přímo nasadit na injekční stříkačky. Osvědčují se zejména při odstraňování zákalů ze vzorků připravovaných pro různá spektrální měření, HPLC nebo GC.

Barva ^{a)}	Pro sraženiny	Zachycuje částice / μm	Rychlost filtrace ^{b)} /s	Vlastnosti
černá	hrubě krystalické	12 – 15	10	široké póry, rychle filtrující
bílá žlutá ^{c)}	střední až jemně krystalické	8 – 12	20	střední až široké póry, střední rychlost filtrace
červená	jemně krystalické	5 – 8	50	středně hustý filtr, střední rychlost filtrace
zelená	jemně krystalické	3 – 5	100	úzké póry, pomalu filtrující
modrá	velmi jemně krystalické	2 – 3	180	jemné póry, velmi pomalu filtrující
fialová	velmi jemně krystalické	1 – 2	300	velmi jemné póry, velmi pomalu filtrující

^{a)} upraveno dle podkladů fy Sartorius-Stedim

^{b)} doba, za kterou volně zavěšeným standardním filtrem proteče 10 cm³ destilované vody při 20 °C

^{c)} papír se žlutým kódem má stejnou porozitu jako bíle značený papír, je však zcela zbaven tuku, poněvadž je využíván při stanovení obsahu tuků v přírodních surovinách

4 SPOJOVACÍ A UZAVÍRACÍ PRVKY APARATUR

Mnohé základní chemické operace, jako jsou kontrolované mísení reaktantů za zvolených reakčních podmínek, vakuová destilace nebo sublimace, zpravidla vyžadují použití více či méně složitých aparatur, jež jsou sestaveny z několika stavebních částí. Tyto stavební jednotky, např. trojhrdlá reakční baňka, zpětný chladič, hřidelové míchadlo a přikapávací nálevka, zabezpečují dílčí funkce aparatury a je třeba je navzájem hermeticky spojit, aby těkavé chemické látky nedifundovaly netěsnostmi do atmosféry a naopak, aby vzdušná vlhkost a kyslík nemohly vniknout dovnitř aparatury a způsobit nežádoucí hydrolyzu nebo oxidaci citlivých sloučenin.

Zmíněné spojování jednotlivých částí skleněných aparatur se dříve řešilo hlavně s pomocí vrtaných korkových nebo pryžových zátek a v případě nerozebíratelných spojů s využitím různých cementů a tmelů. Postupně se však prosadilo používání zábrusů, jež byly v 2. polovině 20. století ještě doplněny různými spoji těsněnými O-kroužky z elastomerů a plastovými nebo kovovými fitinky.

Podobný vývoj prodělaly rovněž uzavírací prvky, které umožňují regulaci anebo úplné zastavení průtoku kapalných či plyných médií mezi jednotlivými částmi aparatury. Postupné rozšíření používání teflonu PTFE nejprve dovolilo nahradit skleněné kladívko v broušených skleněných kohoutech kladívkem z PTFE, který je samomazný a nevyžaduje použití vazelíny. Rozvinutí technologie tváření skleněných závitů a dostupnost O-kroužků z chemicky odolných elastomerů pak umožnily zavedení výroby sklo-teflonových jehlových ventilů, které jsou použitelné i za vyšších teplot a tlaků a dovolují velmi jemnou regulaci průtoku.

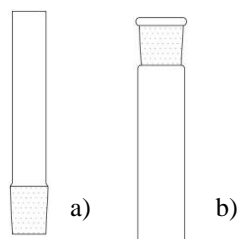
S jednotlivými typy zábrusů, šroubových spojů, kohoutů i sklo-teflonových ventilů, možnostmi jejich využití a způsoby správného používání se v následujícím přehledu seznámíme podrobněji.

4.1 Zábrusy

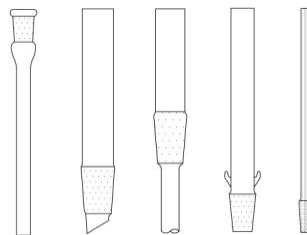
Skleněné zábrusové spoje se u vakuových aparatur používají již delší dobu a v současnosti se prakticky veškeré současné borokřemičitanové laboratorní sklo určené k sestavování aparatur dodává jako zábrusové, opatřené standardními kuželovými zábrusy. Z hlediska geometrického tvaru zabroušených ploch můžeme zábrusy rozdělit na již zmíněné kuželové, kulové, rovinné (např. u exsikátorů) a válcové, jež se používají jako vodící trubky pro hřidelová, tzv. *KPG-míchadla*.

4.1.1 Kuželové zábrusy

Standardní kuželové zábrusy se skládají ze dvou částí: vnitřního jádra a vnějšího pláště (Obr. 4-1). Obě části mohou mít několik mírně odlišných provedení znázorněných na Obr. 4-2.



Obr. 4-1 Normalizovaný kuželový zábrus: a) jádro, b) plášť

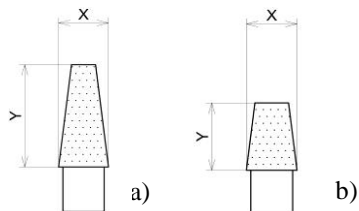


Obr. 4-2 Kuželové zábrusy – různá provedení

Aby zábrusy stejné velikosti byly navzájem zaměnitelné, musí mít zcela shodnou kuželovitost. Ta byla americkou ASTM i evropskou ISO stanovena na 1 : 10, což odpovídá hodnotě $2^{\circ}51'45'' \pm 2'$ pro polovinu jejich vrcholového úhlu.

Jak je patrné již z názvu, zábrusy jsou vyráběny postupným broušením skleněného polotovaru stále jemnějším brusivem až do dosažení jemně matného povrchu. Firma Wheaton (USA) však uvedla na trh zcela hladké, lesklé provedení „Clear-Seal“, jež je vyráběno jinou technologií. Nejsou-li tyto zábrusy poškrábány, dobře těsní i v nenamazaném stavu a používají se např. v aparaturách pro přípravu a práci s diazomethanem, u něhož může kontakt s drsným povrchem běžného zábrusu iniciovat explozi.

Velikost kuželových zábrusů se vyjadřuje ve tvaru x/y, kde číslo x znamená přibližnou velikost velkého \varnothing zábrusu v mm a y udává vertikální délku zábrusu (Obr. 4-3).



Obr. 4-3 Rozměry kuželových zábrusů udáváme ve tvaru x/y: a) zábrus dlouhý, b) zábrus střední délky

Řada evropských normalizovaných zábrusů dle ISO zahrnuje následujících 13 velikostí: 7/16; 10/19; 12/21; 14/23; 19/26; 24/29; 29/32; 34/35; 40/38; 45/40; 50/42; 55/44; 60/46. V ČR se před zlomkem uvádí NZ (normalizovaný zábrus), v Německu NS (Normalschliff). Většina vyráběného laboratorního skla je opatřena NZ 14/23 a NZ 29/32. Méně jsou rozšířeny NZ 19/26 a NZ 24/29, kdežto ostatní rozměry se používají jen zřídka. V USA mají standardní zábrusy stejnou kuželovitost i průměr jako evropská řada, takže v nouzi je lze kombinovat. Liší se však svojí délkou, která byla původně určena pro tři paralelní řady: zábrusy s plnou, střední a krátkou délkou. Vyrábí se však převážně jenom střední a dlouhé zábrusy, jejichž rozdílnou délku v porovnání s evropskou řadou můžeme demonstrovat na čtyřech nejčastěji užívaných rozměrech:

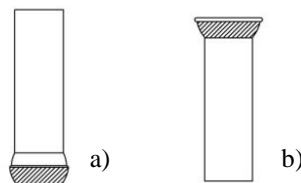
ISO NZ	14/23	19/26	24/29	29/32
ASTM Mid-length	14/20	19/22	24/25	29/26
ASTM Full length	14/35	19/38	24/40	29/42

Dlouhé zábrusy by měly lépe těsnit, a proto se používají především u vakuových aparatur.

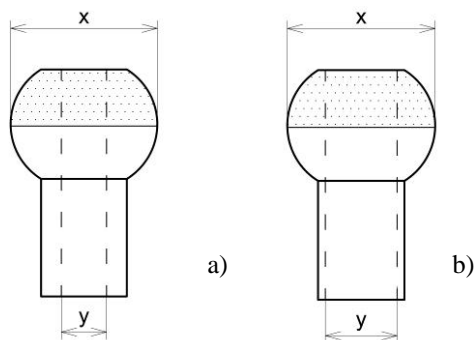
4.1.2 Kulové zábrusy

U velkých aparatur, kde je zapotřebí dosáhnout určité flexibility jednotlivých částí a odstranit tak pnutí, je účelné kuželové zábrusy nahradit zábrusy kulovými. Jsou opět tvořeny dvěma částmi, a to koulí a miskou (Obr. 4-4), které do sebe zapadají a dovolují v určitém rozsahu měnit úhel, který navzájem svírají.

Obr. 4-4 Standardní kulový zábrus:
a) koule, b) miska



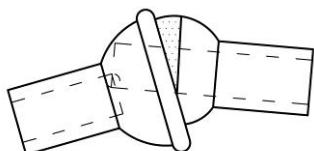
Jejich rozměry jsou opět normalizovány a evropská řada ISO zahrnuje následujících 13 velikostí: 13/2; 13/5; 19/7; 19/9; 19/10; 29/12; 29/15; 35/20; 35/25; 40/25; 41/25; 51/30 a 64/40. V tomto případě číslo v čitateli zlomku značí vnější \varnothing zabroušené části koule, zatímco číslo ve jmenovateli udává vnitřní \varnothing otvoru zábrusu a připojené trubice (Obr. 4-5).



Obr. 4-5 Rozměry standardních kulových zábrusů: a) zábrus 18/7, b) zábrus 18/9

V ČR se před zlomkem uvádí zkratka NZ stejně jako u kuželových zábrusů, v Německu KS (Kugelschliff). Běžně vyráběné sklo je ale většinou osazováno pouze zábrusy NZ 13/5; 19/9; 29/15 a 35/20. Americká řada ASTM se opět mírně liší svými rozměry.

Důvod, proč jsou vyráběny rozměrově blízké zábrusy, které se liší pouze velikostí vnitřního otvoru, např. NZ 19/7 a 19/9, tkví v možnosti nastavení ostřejšího vzájemného úhlu obou dílů v případě většího otvoru. Je ovšem třeba si uvědomit, že čím větší výchylka, tím menší zůstává otvor na styku koule a misky, což omezuje průtok v aparatuře (Obr. 4-6).



Obr. 4-6 Snížení světlosti otvoru v kulovém zábrusu, nejsou-li koule a miska souosé

Protože při každé odchylce od přímého směru je u kulových zábrusů omezována efektivní velikost mazané těsnicí plochy, není jejich používání pro vysokovakuové aparatury, kde je třeba udržet statické vakuum $< 10^{-3}$ Torr, příliš vhodné. **Statickým vakuem** se rozumí vakuum v prostoru, který již není dále čerpán a od vývěvy je oddělen uzavřeným kohoutem nebo ventilem. V důsledku natékání nebo odplyňování ovšem tlak v takovém prostoru

s postupujícím časem plynule narůstá. Naproti tomu termínem *dynamické vakuum* označujeme stav prostoru, který je aktuálně čerpán a tlak v něm tudíž zůstává na stále úrovni.

4.1.3 Těsnění a mechanické zajištění zábrusů

Kuželové zábrusy v aparaturách, které jsou používány za atmosférického tlaku pro práce s ne příliš agresivními a toxickými sloučeninami, není nutné mazat. Především tak možnému znečištění reakční směsi zábrusovým tukem. Může se ovšem stát, že suchý zábrus se „zakousne“ a aparatura potom nejde rozebrat. Tomu můžeme čelit tím, že mezi obě části zábrusu vložíme tzv. *PTFE manžetu*. Pro kuželové zábrusy se manžety vyrábějí ve dvou provedeních. Tenké manžety mají tloušťku okolo 0,15 mm a na vnější straně jsou obvykle dva mírně vystupující těsnicí kroužky. Druhý typ má tloušťku cca 0,5 mm, tři těsnicí kroužky na vnitřní straně a na horním okraji je opatřen masivním kroužkem pro snadné uchopení. Je proto mechanicky odolnější a má mnohem delší životnost. Pro kulové zábrusy se PTFE manžety vyrábějí výhradně v tomto zesíleném provedení, poněvadž slabší manžeta by se při vychylování ramen zábrusu rychle poškodila.

Těsnost zábrusů s PTFE manžetou pochopitelně určuje především kvalita povrchu zabroušených skleněných částí. Jsou-li v pořádku, lze se silnější manžetou dosáhnout natékání zábrusu $\leq 10^{-4}$ Torr $\text{dm}^3 \text{s}^{-1}$. Tuto hodnotu lze sice při použití leštěných zábrusů, např. „*Clear-Seal*“, podstatně snížit, obecně však PTFE manžety nepředstavují pro vakuové aparatury vhodné řešení.

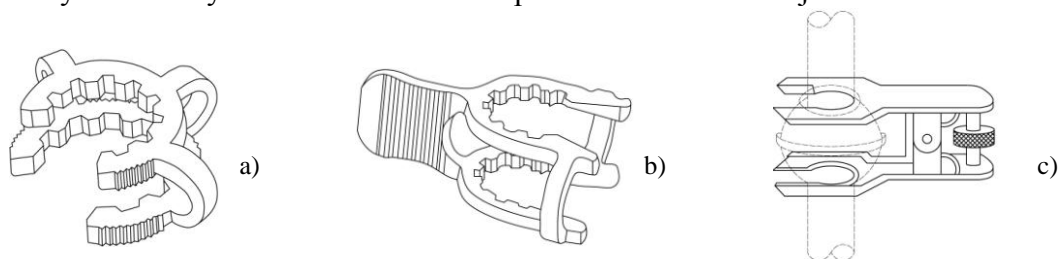
Finančně nenáročnou alternativu k PTFE manžetám představuje poteflonování zábrusu pomocí PTFE spreje. Zpravidla se sprejuje pouze jádro nebo koule zábrusu, jež by se přitom měly otáčet, aby nanesení PTFE bylo rovnoměrné. Po vyschnutí nosné kapaliny, jádrem v sestaveném zábrusu opatrně otáčíme, aby částice PTFE zaplnily nerovnosti v broušených plochách. Zvýší se tak těsnost zábrusu a současně se sníží nebezpečí, že dojde k jeho zadření. Podle potřeby můžeme nástřik případně opakovat. Původně matná zabroušená plocha se tak postupně stane lesklou a průhlednou. Nevýhodou je, že nanesenou vrstvičku PTFE nelze ze zábrusu prakticky odstranit, takže případně poškozené sklo není možné opravit, jelikož PTFE za teplot nad 300 °C pyrolyzuje za tvorby velmi toxických produktů.

Pokud se rozhodneme pro použití zábrusového tuku, je třeba pečlivě vyhodnotit nároky na jeho chemickou i tepelnou odolnost a podle údajů v Kap. 3.5 nebo podle detailnějších informací od dodavatele či výrobce zvolit nejvhodnější mazadlo. Nanášíme ho nejlépe párátkem nebo špejlí na jádro, resp. kouli zábrusu, v podobě 3-4 tenkých proužků, které vycházejí od užší spodní části a sahají přibližně do $\frac{3}{4}$ délky zábrusu. Otáčením jádra za mírného tlaku se vazelína rovnoměrně rozprostře po celém zábrusu, na němž vytvoří tenký a průhledný film. Případný přebytek mazadla, který ze zábrusu vytekl, otřeme papírovým ubrouskem a vedle zábrusu vyznačíme druh použitého mazadla. Před případnou změnou druhu zábrusového tuku je nezbytné předchozí tuk ze zábrusu dokonale odstranit.

Zábrusy, které se rozebírají pouze příležitostně nebo mají být dlouhodobě používány při vyšší teplotě, je výhodné utěsnit zábrusovým voskem. Komerčně dostupné vosky jsou vyráběny buď na bázi uhlovodíků, např. *Apiezion T* (teplotní rozsah použitelnosti

20 – 110 °C) nebo na bázi PCTFE, např. vosk *Kel-F 200* (teplotní rozsah použitelnosti 0 – 40 °C). Protože vosky jsou za laboratorní teploty tuhé, nanášíme je na zábrus, jehož obě části vyhřejeme fénem.

Zábrusy, které jsou součástí evakuované aparatury, jsou k sobě stlačeny silou, jež je přímo úměrná součinu rozdílu mezi atmosférickým a vnitřním tlakem a plochy největšího průřezu zábrusu. Je-li však vnitřní a vnější tlak stejný, zábrusy navzájem váže pouze adheze a je třeba je mechanicky zajistit proti uvolnění. Toho lze sice dosáhnout pevným uchycením částí aparatury laboratorními držáky, spolehlivější však je zajištění jednotlivých zábrusových spojů plastovými nebo nerezovými svorkami. Tyto svorky se vyrábějí pro nejpoužívanější velikosti kuželových i kulových zábrusů v několika provedeních. Některá jsou znázorněna na Obr. 4-7.

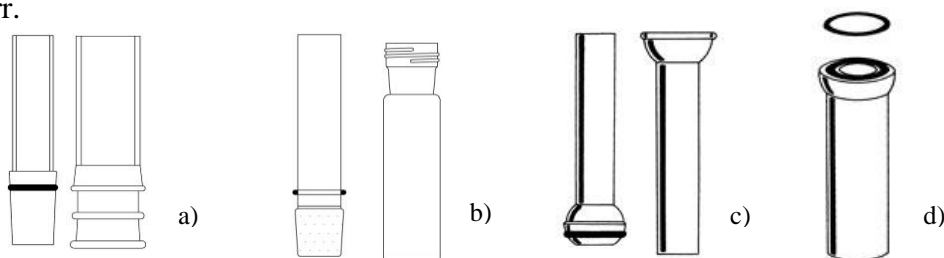


Obr. 4-7 Zábřusové svorky (klemy) pro kuželové (a) a kulové (b, c) zábrusy

Svorky z polypropylenu nebo polyacetalu lze použít pro teploty 130 – 150 °C, při vyšších teplotách vyhovují pouze svorky z nerezové oceli. Levnější alternativou ke svorkám představuje stažení obou polovin zábrusu gumičkami nebo spirálovými pérky, které zachytíme za skleněné háčky natažené na trubici za zábrusem (viz Obr. 4-2). Přítlačná síla je v tomto případě poměrně malá, takže takto jištěný zábrus představuje svého druhu „pojistný ventil“ proti nárůstu tlaku v aparatuře nad úroveň atmosférického tlaku.

4.2 Spoje těsněné O-kroužkem z elastomeru

Potřeba spolehlivého provozu zábrusových spojů i za teplot nad 150 °C a v podmínkách vysokého vakua vedla ke konstrukci kuželových i kulových zábrusů těsněných O-kroužky z chemicky a tepelně odolných elastomerů. U kuželových zábrusů se setkáváme s dvojitým provedením. Firma ACE Glass z USA dodává zábrusy, u nichž je jádro v horní třetině délky opatřeno drážkou pro FETFE O-kroužek a plášť má na vnější straně dvě zesilující žebra (Obr. 4-8). Spoje lze použít až do teploty +230 °C v dynamickém vakuu do $1 \cdot 10^{-7}$ Torr.



Obr. 4-8 Zábřusy těsněné O-kroužkem z elastomeru: a) kuželový zábrus ACE, b) kuželový zábrus Rodaviss, c) kulový zábrus, d) O-kroužkový spoj (oba skleněné díly jsou shodné)

Zábrusové spoje typu „*Rodaviss*“, jež jsou dostupné i na evropském trhu, mají O-kroužek umístěn až za jádrem zábrusu a jeho plášť je zakončen krátkým vnějším závitem. Obě části zábrusu jsou staženy dohromady pomocí převlečné plastové matice (Obr. 4-8), takže spoj je bezpečný i proti menšímu vnitřnímu přetlaku. Materiál O-kroužků volíme podle požadované chemické a tepelné odolnosti, pro vysokovakuové aplikace je nejvhodnější Viton.

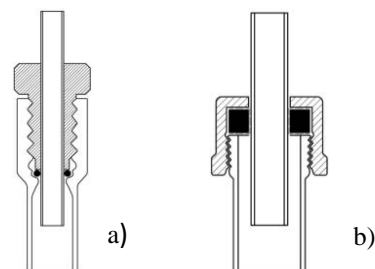
Kulové zábrusy těsněné O-kroužkem mají na kouli vytvořenu drážku pro O-kroužek, a pokud je miska broušená, je nutno ji lehce namazat. Někteří výrobci však dodávají oba díly „zábrusu“ s lesklým povrchem, které při použití přitlačné svorky dostatečně těsní i bez použití zábrusového tuku. Např. spoj „*Rotulex*“ firmy Quickfit používá silikonový O-kroužek s PTFE povrchem, který dovoluje maximální pracovní teplotu +200 °C a přitom zachovává flexibilitu kulového zábrusu. Vzhledem k malé mezírce mezi oběma polovinami spoje však snadno dochází k vytvoření a zadržování kapilární vrstvičky kapaliny v tomto místě. Proto jsou tyto spoje spíše vhodné pro vakuové aparatury a manipulaci plynů. Všechny typy zábrusových spojů těsněných O-kroužky se vyrábějí pouze v omezeném sortimentu velikostí.

Alternativu ke kulovému zábrusu představuje O-kroužkový spoj fy ACE, jež je tvořen dvěma identickými skleněnými díly, v jejichž hlavě je vytvarována drážka pro FETFE O-kroužek (Obr. 4-8d). Pohromadě je drží přitlačná kovová svorka a spoj je použitelný pro vakuum do 10^{-7} Torr a teplotu 230 °C. Velikost spoje se udává přibližným vnitřním průměrem otvoru a vyrábí se v rozměrech od 5 do 75 mm. Tyto spoje se s výhodou používají především tam, kde je zapotřebí rychlé připojení nebo odpojení dílu od vakuové aparatury.

4.3 Šroubové spoje a uzávěry

Obecně větší variabilitu rozměrů a geometrie sestavení nabízejí skleněné šroubové spoje, které se dodávají jako trubice opatřené na konci vylisovaným závitem. Z hlediska konstrukčního řešení je lze rozdělit na spoje s vnějším nebo vnitřním závitem, které se liší také tvarem a umístěním těsnění (Obr. 4-9).

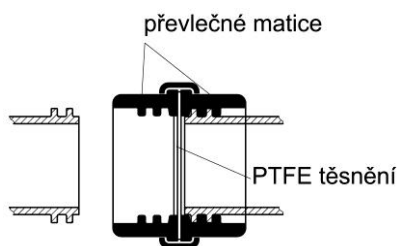
Obr. 4-9 Šroubové spoje s vnitřním (a) nebo vnějším (b) závitem



Šroubové spoje s vnitřním závitem, které vyrábí např. ACE Glass (USA), využívají pro těsnění klasický O-kroužek, jsou celkově robustnější a lépe odolávají vnitřnímu přetlaku. Dodávají se v 7 různých velikostech a jak je z Obr. 4-9a patrné, vnitřní trubici je možno při povoleném spoji posouvat v obou směrech. To je výhodné, potřebujeme-li např. nastavit polohu teploměru, trubice pro zavádění plynů apod. Vnější průměr trubice pro každou velikost spoje je sice třeba dodržet s přesností $\pm 0,5$ mm, ale trubice může být skleněná, kovová nebo z plastu, takže spoj umožňuje kombinovat různé materiály podle požadavků na

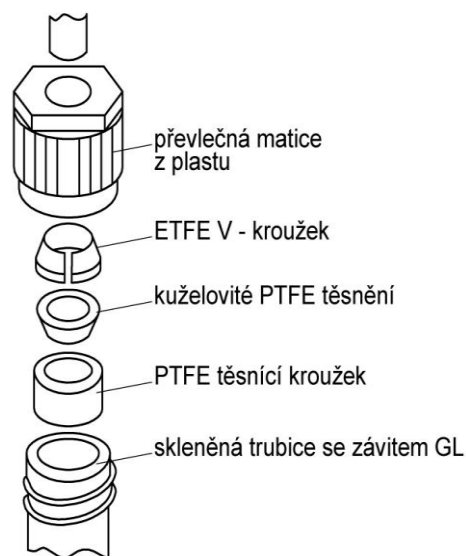
jejich tepelnou či chemickou odolnost. Pro práci s velmi agresivními sloučeninami lze dokonce zvolit PTFE těsnění ve tvaru kuželovité manžety, které však vyžaduje dodržení užší tolerance průměru vnitřní trubice. Nevýhodou šroubových spojů ACE je nezbytné zúžení zakončení vnitřní trubice v délce 50 – 70 mm u každého spoje, což snižuje čerpací rychlost při práci ve vysokém vakuu.

Šroubové spoje s vnějším závitem mají těsnění umístěné až na horním okraji závitu, který pro použití O-kroužku musí být vhodně tvarován. Pokud není, používají se zpravidla válcová těsnění ze silikonové pryže s navulkanizovanou PTFE fólií. V současné době se vyrábí několik typů závitů, jež jsou uváděny pod označením SVL, G.P.I. či Chem-Thread, takže jejich těsnění a plastové převlečné matice nejsou zaměnitelné. V Evropě jsou nejvíce rozšířeny šroubové spoje se závitem GL (Obr. 4-9b), které používají zmíněné silikonové těsnění válcového tvaru. Vyrábějí se v 5 různých velikostech: GL 14, 18, 25, 32 a 45, kde uváděné číslo udává vnější průměr závitu. Připojovaná trubice musí mít vnější průměr o něco menší, než je vnitřní průměr trubice se závitem. Je-li však zapotřebí zachovat plnou světlost skleněných trubic a nikde je nezužovat, lze dvě trubice se závitem GL shodné velikosti propojit šroubovou spojkou z PTFE, na níž se volně protáčí dvě převlečné matice z plastu (Obr. 4-10). Vyrábějí se i redukce, jimiž lze propojit dvě trubice za končené odlišnými závity, např. GL14/GL25.



Obr. 4-10 Teflonová šroubová spojka BOLA pro spojení dvou trubic se závitem GL

Pro spojení GL šroubových spojů se skleněnými či kovovými trubicemi nebo hadicemi z tvrdších plastů (PTFE, FEP, PFA) o přesném vnějším průměru lze využít rovněž laboratorní šroubové spoje německé firmy BOLA (Obr. 4-11).



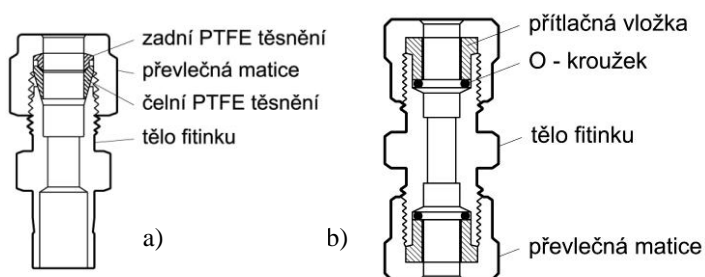
Obr. 4-11 Laboratorní šroubový spoj BOLA s PTFE těsněním určený pro skleněné trubice opatřené závity GL. Obrázek byl převzat se svolením firmy Bohlender.

Jejich těsnění tvoří kuželovitá PTFE vložka, která spolu se dvěma plastovými kroužky zaručuje dokonalou chemickou odolnost a bezchybnou těsnost spoje až do tlaku 1 MPa za normální teploty. Při menším přetlaku nebo za nižšího vakua jsou tyto spoje využitelné v teplotním rozmezí -50 až $+150$ °C.

4.4 Kovové a plastové fitinky

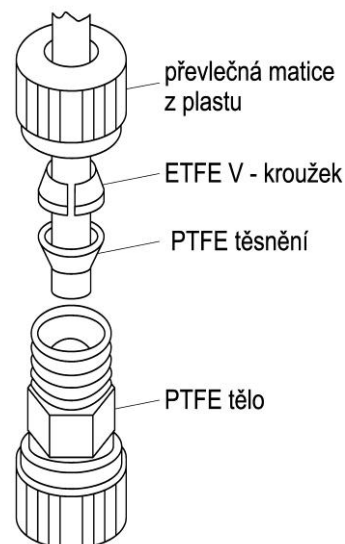
Kovové fitinky jsou sice primárně určeny ke spojování kovových trubíc, při použití PTFE těsnění nebo O-kroužků však je lze použít i pro trubice skleněné nebo plastové. Vyrábějí se pro řadu metrických i palcových průměrů jako přímé spojky či redukce, T-kusy a křížové spojky, především z mosazi a nerez oceli. Poněvadž stejnými fitinkami je opatřena i řada kovových jehlových ventilů, je s jejich pomocí možno sestavovat vakuově i tlakově těsné aparatury stavebnicového typu, vhodné pro manipulaci plynů a jiných těkavých sloučenin (Příloha 9-4).

Z hlediska způsobu utěsnění spoje je můžeme rozdělit na fitinky těsněné O-kroužky a fitinky s kuželovitým PTFE těsněním (Obr. 4-12).



Obr. 4-12 a) Kovový fitink Swagelok s dvoudílným PTFE těsněním, b) O-kroužky těsněný kovový fitink Cajon „Ultra-Torr“

U fitinků s O-kroužky postačí ruční dotažení převlečných matic, což umožňuje jejich snadné a bezpečné použití u skleněných aparatur. Kompresní fitinky typu Swagelok s PTFE těsněním je nutné dotahovat klíčem, takže jejich použití u skleněných aparatur je omezeno převážně na permanentní spoje.



Obr. 4-13 Teflonová šroubová spojka BOLA
Obrázek byl převzat se svolením firmy Bohlender.

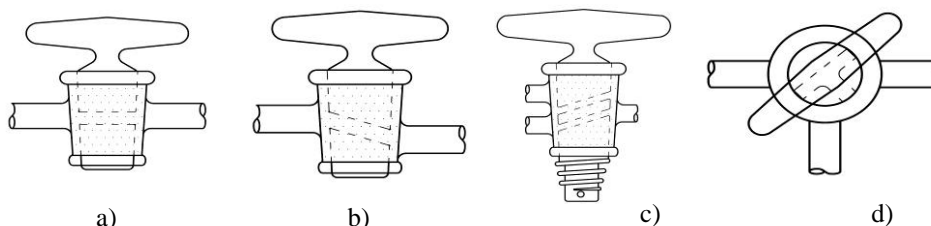
Naproti tomu u fitinků z teflonu PTFE, PFA nebo FEP zpravidla postačí ruční dotažení matic. S jejich pomocí lze proto výhodně propojovat jednotlivé části skleněných aparatur navzájem i s teflonovými hadicemi. Většina těchto fitinků využívá kuželovitá těsnění z PTFE, jaké mají např. šroubové spojky BOLA (Obr. 4-13). Mají-li spojované trubice správný vnější průměr a hladký povrch, lze je za normální teploty používat až do přetlaku 0,5 MPa.

4.5 Skleněné kohouty

Důležitou součástí chemických aparatur jsou kohouty, které umožňují otevřít nebo zastavit, popř. více či méně regulovat průtok plynu nebo kapaliny aparaturou. Skleněné kohouty sestávají z pláště a jádra neboli kladívka, které je namazáno zábrusovým tukem a může se v plášti volně otáčet. K plášti jsou nataveny dvě nebo tři trubice pro přívod a odvod média, jež jsou při otáčení provrtaného jádra buď vzájemně propojovány anebo je spojení mezi nimi přerušeno. Kuželovitost skleněných kohoutů je 1 : 10 jako u zábrusů a u nových kohoutů by jejich jádra i pláště měly být navzájem zaměnitelné, jde-li o stejný typ kohoutů od téhož výrobce.

4.5.1 Kohouty s plným jádrem

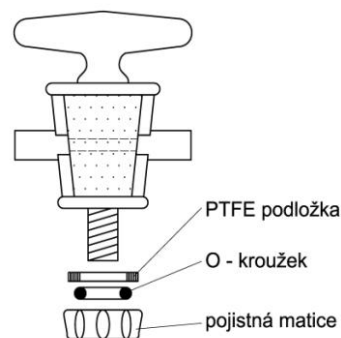
Různá provedení jedno-, dvou- a trojcestných kohoutů s plným jádrem jsou znázorněna na Obr. 4-14.



Obr. 4-14 Jedno-, dvou- a trojcestné kohouty s plným jádrem: a) jednocestný přímý, b) jednocestný se šikmým vrtáním, c) dvoucestný se šikmým vrtáním, d) trojcestný s vrtáním tvaru T

Jádra jsou zhotovena z kompaktního skla, které je provrtáno otvorem o průměru 1 – 15 mm. V běžné laboratorní praxi se však setkáváme s kohouty, jež mají vrtání 1,5; 2,5; 4,0 nebo 6,0 mm. Protože zobrazené kohouty nemají jádro v plášti nijak zajištěno, jistí se obvykle pouze tenkou gumičkou, která přidržuje jádro v plášti. V současné době však je většina kohoutů opatřena prodlouženým jádrem se závitem na dolním konci, na který jsou nasazeny plastová podložka a pružný O-kroužek (Obr. 4-15).

Obr. 4-15 Skleněný kohout se závitem na dolní části jádra a pojistnou maticí. Při sestavování je třeba dbát na správné pořadí dílů zajišťujících jádro: PTFE podložka /O-kroužek/pojistná matice



Po našroubování pojistné plastové matice je jádro fixováno v plášti při zachování jeho volné otáčivosti. Některé kohouty však mají na dolní části jádra vyčnívající z pláště pouze drážku, kterou lze využít k zajištění jádra násuvnou kovovou pérovou podložkou nebo pryžovým O-kroužkem.

Přestože jádro i plášť jsou do sebe zabroušeny, u dříve vyrobených kohoutů se může stát, že vrtání jádra není správně vycentrováno na otvory v plášti, a průtok kohoutem je proto snížen. Jelikož je to často také důsledkem náhodné záměny s částmi jiného kohoutu, je účelné oba díly téhož kohoutu zřetelně označit anebo jádro připojit k tělu kohoutu tenkým drátkem.

Nenamazané kohouty chráníme před zadřením vložením tenkého proužku papíru mezi plášť a jádro. Před použitím kohouty mažeme zábrusovým tukem podobně jako zábrusy. Tuk nanášíme na jádro ve 2 – 4 prouzcích mimo bezprostřední okolí otvorů vrtání. Pokud se při otáčení jádrem dostane vazelína dovnitř vrtání, jádro vyjmeme a malým smotkem vaty na zubním párátku tuk odstraníme.

Namazané plochy kohoutů je nutno udržovat v čistotě, poněvadž při zanesení tvrdých částic může dojít k poškrábání broušeného povrchu. Pokud se přitom vytvoří drobné rýhy mezi protilehlými otvory, kohout nemusí dobře těsnit, ani když je uzavřen. Tuto možnost do jisté míry eliminují kohouty se šikmým vrtáním (viz Obr. 2-14b), kde vytvořené rýhy nemohou propojit protilehlé otvory v plášti.

Namazané kohouty jsou vůči působení chemikálií citlivější než zábrusy, poněvadž médium má přístup do středu namazané plochy a při otáčení jádra je v rovině vrtání distribuováno v rozsahu celých 360 °. Podle chemické povahy média potom zábrusový tuk buď řídne (působením organických rozpouštědel) anebo houstne, až tuhne (např. působením těžkých halogenidů), takže kohout „zamrzne“ a nelze s ním otáčet. V takovém případě je nezbytné kohout častěji rozebrat, důkladně očistit a přemazat. Podstatnou roli samozřejmě hraje výběr vhodného tuku. Není-li žádný k dispozici, můžeme mazaný kohout nahradit kohoutem s teflonovým kladívkem anebo sklo-teflonovým jehlovým ventilem.

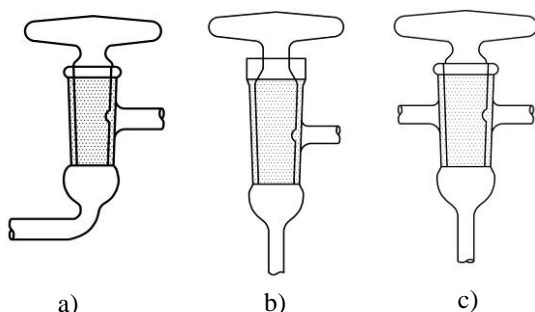
Skleněné kohouty s teflonovým kladívkem mají jádro zhotoveno z PTFE a skleněný plášť je uvnitř zcela hladký, nebroušený. V důsledku vynikajících kluzných vlastností teflonu není proto zapotřebí kohouty mazat. Aby však dobře těsnily, na dolní konec kladívka je třeba nasadit PTFE podložku a pryžový O-kroužek a správně dotáhnout pojistnou matici. Jestliže kohout nepoužíváme, pojistnou matici vždy povolíme, aby nedošlo k deformaci kladívka jeho

vlačováním dovnitř pláště. Kuželovitost kohoutů vyráběných v ČR je sice 1:10, stejně jako u skleněných zábrusů, někteří zahraniční výrobci však používají kuželovitost 1:5, při níž je deformace měkkého PTFE kladívka nadměrnou přítlačnou silou méně pravděpodobná.

Ani dobře seřízené kohouty s teflonovým kladívkem netěsní tak dobře jako správně zabroušený skleněný kohout namazaný vazelínou, a proto je nelze používat u vysokovakuových aparatur. Osvědčují se však na aparaturách pro destilaci organických rozpouštědel, u dělicích nebo přikapávacích nálevek a při práci s agresivními plyny či kapalinami za normálního tlaku.

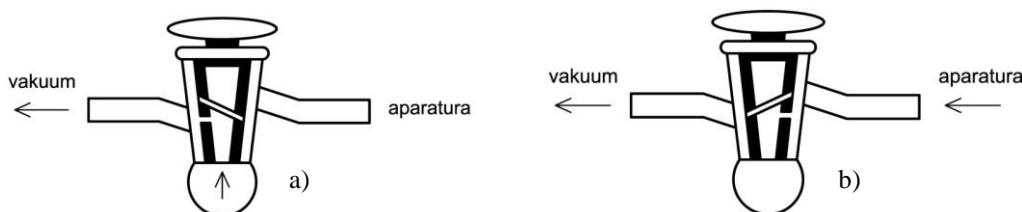
4.5.2 Vakuové kohouty s dutým jádrem

Ve vysokovakuových aparaturách je nezbytné používat pouze kohouty s dostatečně velkým průměrem vrtání, které neomezují šíření vakua v aparatuře. Při vrtání o průměru 6-25 mm je ovšem zapotřebí, aby jádro kohoutu mělo v místě vrtání průměr minimálně 18-75 mm. Protože plné jádro takových rozměrů by bylo příliš těžké a v důsledku tepelné roztažnosti skla by již při malých změnách teploty mohlo způsobit prasknutí pláště, zhotovují se jádra vakuových kohoutů jako dutá. Užší spodní část jádra přitom zůstává otevřena dovnitř aparatury, takže nedochází k žádnému zmenšení světlosti aparatury v místě kohoutu (Obr. 4-16).



Obr. 4-16 Vakuové kohouty s dutým jádrem:
a) jednocestný přímý
b) jednocestný úhlový se rtuťovým uzávěrem
c) dvoucestný úhlový

Podtlak uvnitř aparatury navíc zajišťuje správnou pozici jádra kohoutu v plášti působením přetlaku atmosférického vzduchu. Je ovšem bezpodmínečně třeba zamezit uvnitř aparatury náhodnému vzniku přetlaku, který by nezajištěná jádra doslova „vystřelil“ z pláště. V tomto ohledu je bezpečnější varianta vakuového kohoutu znázorněná na Obr. 4-17, u níž je „pojistné vakuum“ v baničce uzavírající dolní konec pláště konstrukčně odděleno od vakua, resp. média, uvnitř aparatury. Takové kohouty jsou ovšem výrobně náročnější a menší vnitřní průměr skleněné trubičky uvnitř jádra vede k nežádoucímu zúžení průchodu aparaturou.

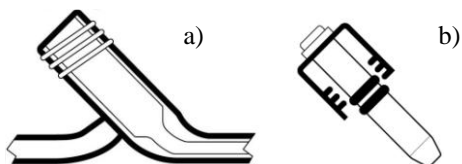


Obr. 4-17 Vakuový kohout se samostatně evakuovatelným dutým jádrem a baničkou pláště:
a) evakuace dutého jádra a baničky pláště při vytváření pojistného vakua,
b) čerpání aparatury po otočení jádra o 180 °

Vakuové kohouty nemají zaměnitelné části, poněvadž při výrobě je nakonec každý pár jádro-plášť individuálně jemně zabroušen. Je proto nezbytné trvale označit díly, které patří k sobě. Mazání kohoutů musíme věnovat velkou pozornost, jelikož jak nedostatek, tak i nadbytek vazelíny vedou k narušení filmu mazadla a tím i ke vzniku netěsností. Ty se vytvářejí rovněž v důsledku změny viskozity vazelíny působením zpracovávaných chemických látek nebo postupným oddestilováním těkavějších nízkomolekulárních složek mazadla. Proto se doporučuje každé 2 – 3 měsíce kohouty pečlivě očistit a znovu namazat.

4.5.3 Sklo-teflonové jehlové ventily

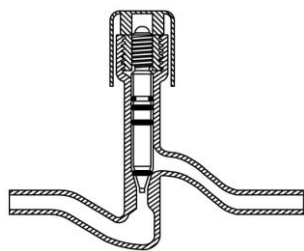
Použití skleněných vakuových kohoutů na chemických vysokovakuových aparaturách, tzv. *vakuových linkách*, přináší různé problémy spojené především s nedostatečnou chemickou odolností používaných vazelín, s nadměrnou velikostí a křehkostí kohoutů s většími průměry vrtání a také s nemožností použití kohoutů, je-li vnitřní tlak v aparatuře vyšší, než je tlak atmosférický. Proto se v nabídce řady výrobců laboratorního skla postupně objevily jehlové ventily se skleněným tělem a PTFE jehlou opatřenou závitem, jejichž konstrukce je podobná jako u kovových jehlových ventilů. Na rozdíl od nich však jehla není vůči tělu ventilu těsněna teflonovou ucpávkou, nýbrž jedním až třemi O-kroužky z elastomerů, nejčastěji z Vitonu nebo FETFE (Obr. 4-18).



Obr. 4-18 Sklo-teflonový jehlový ventil:
 a) skleněné tělo s vnějším závitem
 b) PTFE jehla se dvěma těsnícími O-kroužky a ovládacím plastovým kloboučkem

Z konstrukčního hlediska lze u těchto ventilů nalézt několik řešení. Ventily mohou mít na skleněném těle vnější nebo vnitřní závit, O-kroužky exponované médiu nebo kryté vrstvičkou PTFE a špičku jehly opatřenou O-kroužkem pro dokonalé těsnění jehly v sedle ventilu, nebo ponechanou bez O-kroužku. Jehly ventilů se při otevírání a zavírání ventilů mohou otáčet anebo mohou být řešeny jako nerotační, což snižuje otěr PTFE i O-kroužků a prodlužuje životnost ventilu. V současné době vyráběné ventily lze přibližně rozdělit na dvě skupiny: první zahrnuje ventily pro vysoké vakuum 10^{-6} – 10^{-7} Torr, druhou tvoří tzv. „chemické“ ventily, u nichž se přepokládá častá expozice vnitřku ventilu kapalným látkám, jakož i plynům a parám těkavých sloučenin.

Ventily první skupiny nemají elastomerové O-kroužky chráněné PTFE a špička jehly zpravidla nese další O-kroužek pro lepší utěsnění sedla ventilu (Obr. 4-19).



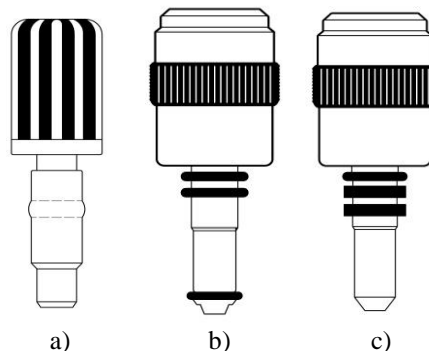
Obr. 4-19 Vysokovakuový sklo-teflonový ventil fy ACE s vnitřním závitem těla, nerotační jehlou, třemi PTFE O-kroužky, které těsní jehlu v těle ventilu a dalším O-kroužkem na špičce

Protože se PTFE ve vakuu dlouho a obtížně odplyňuje, může být jehla zhotovena také ze skla (některé ventily firem ACE, Kontes a J. Young) nebo fluoroplastu PCTFE (Kontes). Vyrábějí se především ve středních a větších velikostech, s otvorem sedla ventilu o průměru 6 – 20 mm a osazují se jimi např. hlavní vakuové potrubí v čerpací části vakuové linky.

V druhé skupině ventilů jsou O-kroužky chráněny před přímým kontaktem s médiem dvěma či třemi kruhovými výstupky vysoustruženými na těle PTFE jehly před O-kroužky, anebo jsou jeden či dva O-kroužky zapouzdřeny v teflonu, zčásti odděleném od jehly při soustružení drážky pro umístění O-kroužku (Obr. 4-20).

Obr. 4-20

- a) PTFE jehla ventilu ROTAFLO GP s elastomerovým O-kroužkem zapouzdřeným v teflonu. Ventil je chemicky odolný, ale není vhodný pro vysoké vakuum.
- b) Kompletní jehla vysokovakuového ventilu Chemglass s O-kroužkem na špičce a dvěma dalšími pro utěsnění jehly v těle ventilu.
- c) Kompletní jehla ventilu fy Chemglass je opatřena dvěma Vitonovými O-kroužky zapouzdřenými v teflonu, jež jsou jištěny třetím O-kroužkem z Vitonu. Špička jehly je z PTFE bez O-kroužku. Takové provedení zvyšuje odolnost vůči agresivním chemikáliím.



Tento způsob zajišťuje vyšší spolehlivost a trvanlivost ochrany, poněvadž teflonová fólie má v důsledku pružnosti O-kroužků lepší kontakt se skleněnou stěnou ventilu. Teflonová špička je vždy integrální součástí jehly, což umožňuje uzavřít ventil s použitím vyšší přitlačné síly a dovoluje využití ventilu až do přetlaku cca 0,5 – 1 MPa pod sedlem ventilu. Tyto ventily se vyrábějí hlavně v malých a středních velikostech s otvorem sedla o průměru 2 – 8 mm. Nejjednodušší ventily řady GP pro všeobecné využití (angl. *General Purpose*) mají často jehlu pouze s jedním zapouzdřeným O-kroužkem a jsou určeny především pro práce za normálního tlaku a nenáročné vakuové aplikace (dynamické vakuum $<10^{-4}$ Torr).

Pro schopnost udržet pod sedlem značný přetlak je možné tyto ventily nainstalovat na různé reaktory nebo ampule pro krátkodobé uchování zkapalněných plynů, které při laboratorní

teplotě mají nižší tlak páry (<1 MPa). Trubice, z nichž jsou ampule zhotoveny, musejí být samozřejmě dimenzovány tak, aby bezpečně odolaly tlaku, jenž má zkapalněný plyn za laboratorní teploty. Poněvadž těkavé fluoridy a fluorid-oxidy některých prvků, např. AsF_3 , SF_4 , SeO_2F_2 či POF_3 se v PTFE a elastomerech O-kroužků dobře rozpouštějí, může se stát, že během několika týdnů proniknou vrstvou PTFE a začnou nad sedlem ventilu difundovat do atmosféry, kde hydrolyzují. Pokud je při hydrolyze uvolňován HF, dochází k naleptání a nevratnému poškození skleněného těla ventilu, v horším případě přestane těsnit sedlo ventilu a plyn unikne. Z bezpečnostních důvodů by proto množství takto manipulovaného plynu nemělo přesáhnout 10 g, dobu uchování uvedených plynů pod tlakem v těchto ampulích je třeba omezit na jeden až dva týdny. Pro jejich dlouhodobé skladování by měly být využívány tlakové nádoby z nerez oceli s kovovými ventily. Ostatní těkavé sloučeniny mohou být v ampulích opatřených sklo-teflonovým ventilem skladovány bez omezení.

Ačkoliv některé sklo-teflonové ventily mohou pod sedlem udržet značný přetlak, těsnicí O-kroužky na horní části jehly bezpečně odolávají tlakovému rozdílu cca 100 kPa, a proto by vnitřní tlak v aparatuře neměl přesáhnout 200 kPa. Běžně na vakuových linkách ovšem pracujeme za tlaku, jenž je nižší než tlak atmosférický.

Protože těsnicí kroužky z PTFE i elastomerové O-kroužky se při otáčení jehlou pomalu opotřebovávají otěrem o vnitřní povrch těla ventilu, lze jejich tření snížit velmi lehkým namazáním zábrusovým tukem, nejlépe Krytoxem, jenž je nejméně reaktivní a má nejnižší tenzi par. Prodloužíme tak životnost ventilu, zlepšíme jeho vakuovou těsnost a současně zvýšíme odolnost O-kroužků vůči agresivním chemikáliím. Tu lze řešit v případě potřeby rovněž výběrem vhodnějšího materiálu O-kroužků, pokud konstrukce ventilu jejich výměnu umožňuje (některé ventily firem ACE, Kontes a J. Young). U ventilů s O-kroužky zapouzdřenými v PTFE výměna možná není a při opotřebení se vyměňuje kompletní jehla ventilu i s O-kroužky, které jsou dodávány jako náhradní díly.

5 ZÁKLADNÍ OPERACE V LABORATOŘI

Práce v chemické laboratoři vyžaduje znalosti, dovednost a praxi. Tomu všemu se lze v průběhu jednotlivých praktických kurzů pod vedením zkušených učitelů a techniků naučit, chce to jen odpovědný přístup, trpělivost a snahu pochopit důvody, proč se aparatury sestavují určeným způsobem. Vlastní experimentování v sestavování aparatur a modifikace zavedených laboratorních postupů jsou sice možné, ale zvláště v počátcích studia je rozhodně nelze doporučit. Jde totiž především o bezpečnost všech osob, které v daný okamžik v laboratoři pracují.

K překonání různých nebezpečí, jež začátečníkům hrozí při práci v chemické laboratoři, bude užitečné vždy dodržovat následující základní pravidla:

Pravidlo 1: Bezpečná práce v laboratoři musí být založena na důkladné předchozí přípravě. Před zahájením provádění praktického cvičení nebo úlohy je nezbytné podrobně prostudovat návod, seznámit se s principy v dané úloze užívaných metod a způsoby jejich správného a bezpečného provedení. Student by měl znát fyzikální i chemické vlastnosti používaných chemikálií a seznámit se s požárními, toxikologickými a dalšími riziky, které práce s nimi přináší. Samozřejmě je i znalost správné obsluhy přístrojů, které bude třeba při práci použít. Teprve na základě těchto znalostí bude možné si uvědomit všechna hrozící rizika a odpovídajícím způsobem se na ně připravit.

Pravidlo 2: Správné sestavení aparatury si před započítím práce nechte zkontrolovat vedoucím cvičení nebo technikem. Využijte této příležitosti, abyste s vedoucím cvičení konzultovali všechny otázky správného a bezpečného provedení experimentu, u nichž si dosud nejste zcela jisti, že jste je dobře pochopili.

Práce v syntetické laboratoři, i když je velmi rozmanitá, sestává v zásadě vždy z několika po sobě následujících pracovních postupů, které se navzájem liší pracovní metodikou. Prvním krokem je vlastní syntéza nové látky, po které následuje úprava často velmi složité reakční směsi, její rozdělení na jednotlivé složky, izolace a vyčištění hlavního reakčního produktu. Posledním, neméně důležitým krokem, je identifikace získané látky. Vlastní provedení chemické reakce je prakticky vždy vázáno na použití laboratorního zařízení tvořeného aparaturou, sestavenou obvykle z běžně dostupných nebo speciálně upravených skleněných stavebních prvků.

K tomu, aby reakce proběhla, je často třeba dodat potřebné množství energie, nejčastěji ve formě energie tepelné. Naopak, při reakcích doprovázených vývinem tepla je nutné reakční směs ochlazovat, abychom průběh reakce byli schopni kontrolovat. Chlazení je nutné také v případech, kdy jsou použité reagenty nebo vznikající produkt málo stálé za vyšších teplot. Přestup tepla lze usnadnit intenzivním mícháním reakční směsi. Zvlášť upravený pracovní postup a specializované aparaturní vybavení vyžaduje syntéza v případech, kdy jedna nebo obě reagující látky jsou za normálních podmínek plynné nebo je-li nutné chránit reakční směs před vzdušnou vlhkostí či kyslíkem.

5.1 Zahřívání

Zahřívání patří mezi základní laboratorní operace. Volba způsobu zahřívání je závislá na požadované teplotě, rychlosti zahřívání, vlastnostech zahřívané látky a bezpečnostních předpisech. V úvahu je nutno brát také velikost aparatury. Při sestavování aparatury se snažíme, aby v případě potřeby bylo možno zahřívání snadno přerušit (vypnutím přívodu elektřiny nebo zhasnutím plynového kahanu) a zdroj tepla rychle odstavit. Proto topná hnízda nebo magnetické míchačky s kapalinovou lázní umístíme na laboratorní zvedáček.

5.1.1 Tepelné zdroje založené na spalování zemního plynu

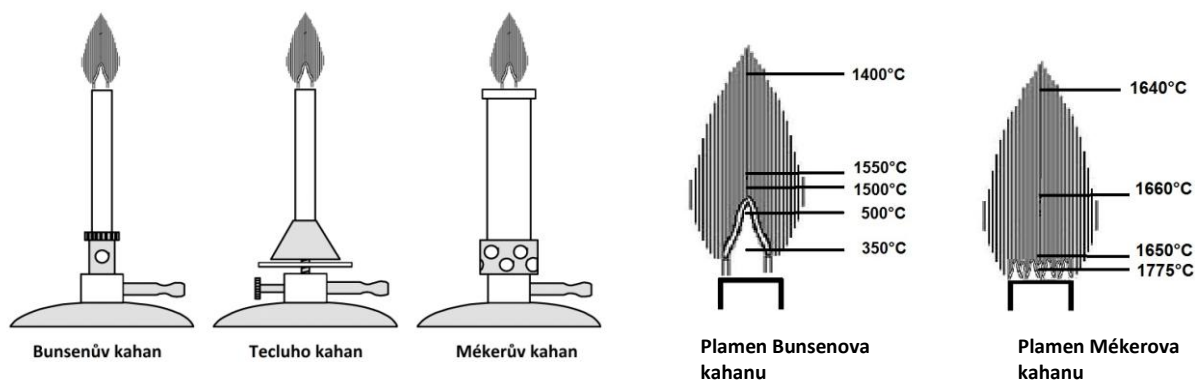
Klasickým laboratorním zařízením sloužícím k zahřívání je *plynový kahan*, v němž se vytváří směs vzduchu a plynu, která se na konci hořáku spaluje.

Hlavní součástí **Bunsenova kahanu** je mísicí trubice, opatřená v dolní části dvěma nebo třemi otvory. Na její vnější straně je v těchto místech navlečena otočná prstencová objímka s kruhovými otvory, jejímž otáčením lze regulovat množství vzduchu nasávaného dovnitř a mísícího se s plynem. Množství přiváděného plynu však není možné regulovat.

Tecluho kahan je zlepšenou konstrukcí kahanu Bunsenova – má vlastní regulaci přívodu plynu pomocí jehlového ventilu a umožňuje spalování směsi s větším obsahem vzduchu. Přívod plynu se reguluje šroubem umístěným proti přívodní plynové trubici a přívod vzduchu se ovládá kotoučem, který se otáčí v závitech vyříznutých na vnější straně trysky. Je-li kotouč vyšroubován až do horní polohy, dosedne na nálevkovitě rozšířený okraj mísicí trubice a uzavře přístup vzduchu. Pokud je přívod vzduchu příliš velký, může dojít k prošlenutí plamene do mísicí trubice, což je spojeno s charakteristickým „štěknutím“. V takovém případě je nutno okamžitě uzavřít přívod plynu do kahanu. Po vychladnutí a úpravě mísícího poměru lze kahan opět zapálit.

U **Mékerova kahanu** funguje regulace přívodu vzduchu obdobně jako u Bunsenova kahanu, ale vzduchových otvorů je více. Mísicí trubice tohoto kahanu je v horní části rozšířena a na její ústí je nasazen klobouček s mřížkovým roštem, který při příliš velkém mísícím poměru zabraňuje zpětnému prošlenutí plamene. Rošt též rozkládá vnitřní kužel plamene na řadu drobných kuželíků, takže se v plameni netvoří chladný redukční prostor. Objem plamene je sice menší, ale zato dosáhne vyšší a stejnoměrnější teploty.

Z uvedených tří druhů kahanů vyvine Bunsenův kahan nejmenší a Mékerův největší žár. Rozvrstvení teplot v nesvítivém plameni těchto kahanů je patrné z následujících obrázků:



S výjimkou zkumavek nezahříváme laboratorní sklo kahanem přímo, nýbrž na drátěné síťce s keramickou vrstvou, která pomáhá lépe rozdělit přicházející teplo a současně slouží jako mechanická opora.

Pozn: Plynové kahaný nesmí být užívány k zahřívání hořlavých látek a rozpouštědel!

5.1.2 Lázně

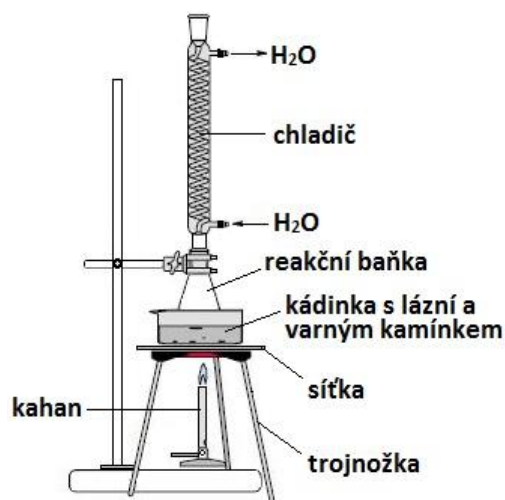
K snadnějšímu a rovnoměrnějšímu převodu tepla při zahřívání se využívají nejrůznější typy lázní lišících se médiem, které teplo přenáší. Jako zdroj tepla vyhřívající lázeň může sloužit plynový kahan nebo odporová spirála v topné desce. Teplotu lázně sledujeme vhodným teploměrem nebo teplotním čidlem. V praxi se běžně setkáváme s regulátory příkonu elektrické ploténky, které jsou schopny v lázni udržovat teplotu v určitém rozmezí okolo nastavené hodnoty. U lázní naplněných materiálem o vysoké tepelné kapacitě nebo s pomalým přenosem tepla (viskózní kapaliny) je regulace teploty obtížnější a hrozí přehřátí zahřívané kapaliny. Proto je vhodné, aby kapalina byla účinně promíchávána.

Jiným řešením může být omezení velikosti lázně a její náplně nebo změna média. Nádoba lázně by neměla být zhotovena z ferromagnetického kovu, pokud chceme zahřívanou kapalinu míchat pomocí magnetické míchačky. Skleněné nádoby (velké kádinky, krystalizační misky) nejsou vhodné pro lázně naplněné kapalinou, protože při jejich prasknutí může dojít k vážnému popálení horkou náplní. Je-li však nezbytné reakční směs v průběhu zahřívání vizuálně kontrolovat, volíme menší kádinku naplněnou bezbarvou kapalinou, např. silikonovým olejem nebo glycerolem.

Lázně je možné podle jejich náplně rozdělit na *vzdušné, parní, kapalinové (vodní, olejové, kovové, solné) a pískové*.

Ve *vzdušných lázních* je teplo přenášeno vzduchem, který má ze všech uváděných medií nejmenší tepelnou vodivost, protože plyny mají výrazně nižší tepelnou vodivost než kapaliny. Je-li třeba vzdušnou lázeň použít k převodu většího množství tepla, je nutné dosáhnout většího teplotního gradientu zvýšením teploty lázně, což je na druhé straně spojeno s rizikem přehřátí obsahu zahřívané nádoby. Nejjednodušší formou vzdušné lázně je prázdná kovová nádoba válcového tvaru, např. hrnec, opatřená krytem z tepelně izolační keramiky a zahřívána kahanem nebo elektrickým vařičem.

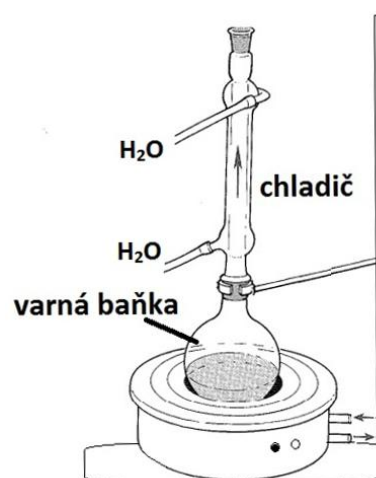
Vodní lázeň je vhodná k zahřívání látek až k teplotě varu vody a umožňuje proto destilaci kapalin vroucích za normálního tlaku přibližně do teploty 80 °C. Vodu v lázni lze ohřívat buď plynovým kahanem nebo elektricky. Nejjednodušší vodní lázeň představuje kovový hrnec s vodou. Vodní lázeň



s elektrickým ohřevem je vhodná k zahřívání hořlavých látek. Nevýhodou vodní lázně je kondenzace unikajících para jejich stékání po stěnách aparatury, což může působit obtíže u reakcí prováděných v bezvodém prostředí.

Dokonalejší variantou vodní lázně jsou *termostaty* nebo *ultratermostaty*, které umožňují poměrně přesně udržovat teplotu zahřívacího média uvnitř nádoby termostatu. Z některých termostatů lze pomocí čerpadla a tepelně izolovaných hadic vyvést temperovanou kapalinu mimo termostat do vnějšího uzavřeného okruhu, v němž může být temperován např. refraktometr, apod. – viz Příloha 5-1. Termostatů lze využívat i ke chlazení na nižší teploty, ovšem za předpokladu, že kapalným médiem bude vhodná níže tuhnoucí kapalina (ethanol, ethylenglykol apod.). Termostaty s chlazenou lázní jsou vybaveny kompresorovým systémem chlazení, jejich pracovní rozsah obvykle činí -40 až 100 °C a stabilita teploty dosahuje $\pm 0,1$ °C.

Parní lázně jsou elektricky vyhříváné vodní lázně, kde jsou nádoby ohřívány vyvíjenou vodní parou. Obvykle jsou vybaveny krytem sestávajícím z několika koncentrických plechových kruhů, které lze vyjmout a tím upravit velikost otvoru pro zahřívanou nádobu. Otvor by měl mít takovou velikost, aby nádoby s plochým dnem zakrývaly otvor, ale přitom bezpečně stály na krytu. Baňky s kulatým dnem by měly být zanořeny v otvoru jednou třetinou až polovinou svého objemu s minimální mezerou mezi stěnou a krytem lázně. Zahřívání baňky s kulatým dnem ukazuje obrázek vpravo.



Při práci s vodní parou je třeba dbát velké opatrnosti, poněvadž pára může způsobit těžké popáleniny.

Pro dosažení vyšších teplot než 100 °C se používají *olejové lázně*, jež jsou konstrukčně shodné s láznemi vodními. Jejich náplní mohou být výše vroucí organické látky, lišící se svými vlastnostmi a tepelnou stabilitou. Následující tabulka podává přehled nejčastěji užívaných náplní včetně teplotního rozmezí jejich použitelnosti.

Náplň	Teplotní rozmezí použitelnosti / °C	Poznámka
Ethylenglykol	0 – 150	hořlavá a toxická kapalina, hygroskopická, s vodou neomezeně mísitelná
Parafínový olej	0 – 180	hořlavá kapalina, nad 200 °C se rozkládá za vývoje dráždivých zplodin
Polyethylenglykol	0 – 250	rozpustný ve vodě
Silikonový olej	0 – 250	má vyšší termickou stabilitu než parafínový olej, ale je dražší
Glycerol	0 – 260	hygroskopický, neomezeně mísitelný s vodou

Při plnění nádoby lázně je třeba pamatovat na tepelnou roztažnost kapalin. Proto je vhodná nádoba naplnit olejem pouze z poloviny, jinak by při zvýšení teploty mohl olej přetéci. Při zahřívání je nutno do olejové lázně vždy vložit teploměr a průběžně kontrolovat teplotu, aby nedošlo k jejímu přehřátí. Je důležité rovněž zajistit, aby se do olejové lázně během zahřívání nedostala voda. Pokud k tomu dojde, je nutno lázeň okamžitě vyměnit. Při teplotách vyšších než 100 °C začne totiž olej v důsledku vypařování vody prskat a pěnit. Zvláště nebezpečné je, praskne-li ve vyhřáté lázni baňka s nízkovroucí kapalinou. Při této příležitosti může dojít k rozstříknutí horkého oleje, který může způsobit vážné popáleniny nebo požár. Olejovou lázeň skladujeme zakrytou, aby se v její náplni neusazoval prach, který za zvýšené teploty působí vývoj dráždivých plynů a ztmavnutí kapaliny.

Solné lázně jsou užívány k vyhřívání na teploty vyšší než jejich teplota tání. Často se jedná o směsi solí, např. směs dusičnanu sodného (48,7 %) a draselného (51,3 %) má teplotu tání 219 °C a lze ji používat až do 500 °C. Při práci se solnou lázní je třeba používat tepelně odolné sklo, protože baňku je nutno ponořit do horké lázně a z horké lázně ji před jejím ztuhnutím opět vyjmout, což je spojeno se značným tepelným namáháním skla. Před ponořením do lázně je proto vhodné baňku přehřát horkovzdušnou pistolí.

Použití **kovových lázní** má stejný důvod jako u lázní solných. Jako náplň lázně bývají nejčastěji používány nízkotající slitiny, hlavně Woodův kov (50 % Bi, 25 % Pb, 12,5 % Sn, 12,5 % Cd) o teplotě tání 65,5 °C a Roseův kov (50 % Bi, 25 % Sn, 25 % Pb) s teplotou tání 94 °C. Tyto lázně tedy mají oproti solným lázním podstatně nižší teplotu tání a je možné je používat rovněž do teploty 500 °C. Vzhledem k výborné tepelné vodivosti kovů je prostup tepla z kovových lázní velmi rychlý. Používají se hlavně k zahřívání menších baňek. Po skončení zahřívání je třeba vyjmout baňku z lázně před jejím ztuhnutím.

Závěrem je třeba upozornit, že zahřívání evakuovaných nádob v kovové nebo solné lázni je v důsledku jejich možné imploze extrémně nebezpečné. Proto vždy pracujeme v digestoři za ochrannou stěnou.

Písková lázeň je tvořena železnou miskou, jejíž dno je pokryto vrstvou velmi jemného křemenného písku o zrnitosti 0,1 – 0,4 mm. Zahřívání se většinou provádí kahanem, avšak prohřívání pískové vrstvy je velmi nerovnoměrné a nesnadné je i udržování stálé teploty. Proto je výhodnější používat pískovou lázeň s elektrickým topením. Pískové lázně používáme v rozmezí teplot 50 – 350 °C, především k odpařování vodných roztoků z kádinek nebo z porcelánových odpařovacích misek. Jako náhrada pískové náplně bývá doporučován šupinkový grafit, který dobře vede teplo a hlavně snižuje riziko poškrábání dna zahřívané nádoby.

5.1.3 Elektrické zdroje tepla

Běžně užívanými zdroji tepla jsou **elektrické vařiče** nebo **topná hnízda**, což jsou zařízení, jejichž nejdůležitější částí je elektrickým proudem vyhříváný plášť, který je svým tvarem přizpůsoben baňkám s kulatým dnem. Elektrická odporová spirála v topných hnízdech

je ukryta v tkanině ze skelných vláken a dimenzována tak, aby nedocházelo k jejímu úplnému rozžhavení. Nebezpečí požáru při prasknutí baňky je proto mnohem menší než u běžných vařičů. Intenzitu zahřívání lze citlivě regulovat přímo reostatem topného hnízda nebo pomocí tyristorového regulátoru. Topná hnízda se vyrábějí pro baňky o obsahu 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 a 4000 cm³ - viz Příloha 5-2.

Při práci s topnými hnízdy dbáme, aby nedošlo k potřísnění skelné tkaniny chemickými látkami nebo jejímu zalití vodou. ***Mokrú topnú hnízda nebo hnízda s poškozenou izolační tkaninou nepřipojujeme k elektrické síti, protože by mohlo dojít k úrazu elektrickým proudem.***

Vhodnými zdroji tepla, které zároveň umožňují obsah zahřívané nádoby také míchat, jsou ***magnetické míchačky***, ve kterých je pod elektricky vyhřívanou ploténkou umístěn rotující magnet, jehož magnetické pole unáší magnetické míchadlo umístěné přímo v reakční nádobě. Magnetické míchačky mohou být použity k přímému zahřívání nádob s plochým dnem, ostatní nádoby je vhodné zahřívát prostřednictvím vhodného typu kapalinové lázně, umístěné na ploténce - viz Příloha 5-3.

Pro volné zahřívání menších plošných vzorků izolovaných sloučenin lze s výhodou použít ***infračervenou lampu***, která se umístí do vhodné vzdálenosti od vyhřívání objektu.

Pro rychlé zahřátí částí aparatury lze využít také ***horkovzdušné pistole*** (viz Příloha 5-4). Vhodné jsou zejména k sušení laboratorního skla nebo k ohřevu baněk při destilaci malých objemů těkavých látek.

Stále častěji se v chemických laboratořích využívá rovněž ***mikrovlnný ohřev***, při němž je mikrovlnné záření absorbováno polárními látkami. Výhodou tohoto způsobu zahřívání je především velká rychlost mikrovlnného ohřevu, při němž záření prochází ohřívanou kapalinou a teplo je uvolňováno v celém jejím objemu. Mikrovlnné záření není možno použít k ohřevu nepolárních látek, např. uhlovodíků.

5.1.4 Pece a sušárny

K žíhání a tavení většího množství látek nebo k rovnoměrnému vyhřívání větších reakčních prostorů slouží v laboratoři ***pece***. V běžné anorganické praxi se většinou používají tři základní typy pecí: ***trubkové, kelímkové a muflové***. Jedná se převážně o pece vyhřívané elektricky pomocí vinutí odporového drátu (Kanthal do 1400 °C, Pt do 1600 °C) nebo silitových (SiC), topných tyčí použitelných do 1625 °C. V praxi je ovšem maximální provozní teplota laboratorních pecí diktována termickou odolností použitých keramických materiálů a většinou se pohybuje mezi 1100 – 1300 °C.

Trubkové pece jsou používány pro syntézy probíhající v proudu plynu nebo naopak pro vakuovou termolýzu za zvýšených teplot (viz Příloha 5-5).

Kelímkové pece mají topný prostor v podobě válcové dutiny nebo velkého kelímku z žáruvzdorné šamotové hmoty. Topný kelímek je vsazen do tepelně izolačního pláště a uzavírá se víčkem, v němž je otvor pro termočlánek - viz Příloha 5-6. Pokud porcelánové kelímky chceme vložit do rozžhavené pícky, je nutno je předehřát, aby při náhlé změně teploty nepraskly.

Při žíhání nebo tavení větších množství látek v rozměrnějších kelímcích se používají ***muflové pece*** (viz Příloha 5-7, 5-8). Prostor je tvořen dutou tvárnici z tepelně odolné

keramiky a uzavírá se vertikálními dvířky.

Elektricky vytápěné pece mívají automatickou regulaci teploty, u některých modelů lze požadovanou rychlost vzrůstu i poklesu teploty a dobu zahřívání naprogramovat.

5.2 Měření teploty a její regulace

Měření teploty je v laboratoři velmi časté, ať již při provádění chemických reakcí nebo stanovování nejrůznějších fyzikálně-chemických veličin. Teplotu t vyjadřujeme ve stupních Celsia ($^{\circ}\text{C}$) nebo na škále absolutní termodynamické teploty T v kelvinech (K). Velikost jednotek kelvin a stupeň Celsia je stejná, pro teploty platí vztah:

$$T = t + 273,15 \text{ [K]}$$

Podmínkou pro měření teploty je přenos tepla mezi teploměrem a objektem, jehož teplotu stanovujeme. S výjimkou pyrometru, který zaznamenává emitované elektromagnetické záření, musí dojít mezi objektem a teploměrem k ustavení tepelné rovnováhy, což zaručí, že oba budou mít stejnou teplotu. Změna teploty pak vyvolá u teploměru změnu určité fyzikální vlastnosti, kterou lze registrovat a převádět na teplotu.

Při volbě teploměru musíme zohlednit poměr mezi tepelnými kapacitami měřeného vzorku a teploměru. Při měření totiž mezi nimi nevyhnutelně dochází k přenosu tepla, a tak se mění i teplota měřeného objektu. Tepelná kapacita teploměru by proto měla být výrazně menší než kapacita měřeného objektu, aby důsledky tohoto přenosu byly zanedbatelné. U všech teploměrů proto také určitou dobu trvá, než se teploty měřeného objektu a teploměru vyrovnají. Délka této časové prodlevy závisí na rychlosti přenosu tepelné energie mezi teploměrem a měřeným objektem.

V současné době existuje celá řada různých teploměrů, které se liší fyzikálními principy měření.

5.2.1 Kapalinové teploměry

Kapalinové teploměry jsou založeny na tepelné roztažnosti kapalin, kdy k určení teploty je využíván přírůstek objemu kapaliny po jejím ohřátí. Teploměr sestává zpravidla z uzavřené trubice, v níž se nachází nepřerušovaný sloupec kapaliny. Jeden konec trubice má větší vnitřní průměr a vytváří tak jímku kapalně náplně, sloupec kapaliny zasahuje do zúžené části trubice. Při změně teploty potom v důsledku tepelné dilatace nebo kontrakce kapaliny dochází k posunu hladiny v kapiláře. Poloha hladiny pak slouží k odečtení teploty na kalibrované teplotní stupnici. Na konci trubice kapalinového teploměru bývá expanzní nádobka, která zabraňuje prasknutí kapiláry při překročení horní hranice měřicího rozsahu.

Nejpřesnějšího stanovení teploty dosáhneme v případě, že celý objem kapalně náplně teploměru je v tepelné rovnováze s měřeným objektem a má stejnou teplotu, čehož lze

dosáhnout zanořením celé trubice teploměru do měřeného média. U přesných teploměrů má být správná hloubka zanoření vyznačena ryskou. V praxi však v kontaktu s měřeným objektem obvykle je pouze banička teploměru, kapalina v kapiláře má odlišnou teplotu. Vzniklé zkreslení lze u přesných teploměrů korigovat výpočtem. Rozsah teploty, ve kterém je kapalinový teploměr použitelný, je limitován teplotou tání a varu jeho náplně.

Protože u rtuti $t.t. = -38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $t.v. = 356,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, rtuťové teploměry obvykle měří v rozsahu $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. V tzv. „*dusíkových*“ teploměrech je však nad hladinou Hg zvýšený tlak dusíku, který umožňuje měření až do teploty $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro měření nižších teplot se jako náplň do teploměrů používá ethanol (do $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), toluen (do $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$), isopentan (do $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$) a směs nízkomolekulárních alkanů umožňuje měřit až do $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Vzhledem k tomu, že tyto kapaliny mají podobný index lomu jako sklo a jsou špatně viditelné, barví se červeně nebo modře pro usnadnění odečtu teploty. V současné době se ustupuje od používání rtuťových teploměrů vzhledem k jedovatosti rtuti (viz Příloha 5-9), ve vědeckých laboratořích je však stále použití těchto teploměrů přípustné. Pro měření teploty až do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ lze použít křemenný teploměr s náplní gallia ($t.t. = 29,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t.v. = 2204\text{ }^{\circ}\text{C}$).

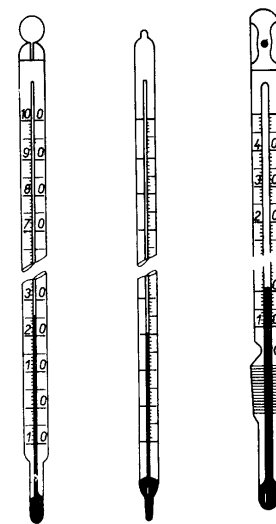
Při dlouhodobém zahřívání na vysoké teploty se může měnit správnost měření kapalinovými teploměry, změny mohou být dočasné nebo trvalé.

Pokud dojde k přerušení souvislého sloupce kapaliny v trubici, je možno sloupec spojit zahřátím nebo ochlazením. Zahřívání teploměru na vyšší teplotu, zejména když teploměr nemá expanzní nádobku, je méně vhodné, poněvadž hrozí prasknutí baničky nebo kapiláry. Spojování přetrženého sloupce však může posunout teplotní stupnici teploměru. Proto je vhodné poté teploměr znovu zkalibrovat a ověřit správnost jeho údajů porovnáním s přesným referenčním teploměrem.

Kapalinové teploměry jsou vyráběny v různém provedení a liší se rovněž dosahovanou přesností. *Tyčinkové teploměry* jsou vyrobeny z tlustostěnných kapilár o průměru 4 – 9 mm, na jejichž povrchu je vyryta teplotní stupnice, dělená po 1; 0,5; 0,2; zřídka $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Druhou skupinu tvoří *obalové teploměry*, jež jsou tvořeny tenkostěnnou kapilárou, k níž je připojena stupnice vytištěná na proužku mléčného skla. Tento celek je chráněn skleněným obalem. Teplotní stupnice mívá obdobné dělení jako u tyčinkových teploměrů, pouze speciální teploměry pro velmi přesná měření mají dělení $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teploměry s jemnějším dělením mají přirozeně menší měřicí rozsah, poněvadž jejich délka je většinou omezena na max. 450 mm.

Obalové teploměry jsou křehčí než tyčinkové, a při nárazech proto často dochází k prasknutí nebo posunutí stupnice, případně ke zlomení vnější ochranné trubice. Část trubice může být vytvarována do formy zábrusového jádra, potom hovoříme o *zábrusových teploměrech*. Jsou určeny k měření teploty par nebo kapalin uvnitř aparatur opatřených zábrusy, např. při destilacích.

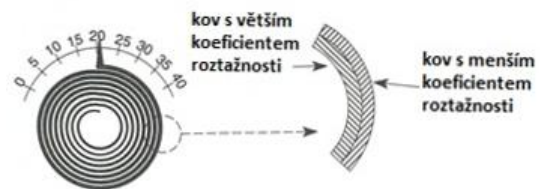


5.2.2 Plynové teploměry

Plynové teploměry jsou založeny na sledování závislosti tlaku vhodného plynu (H_2 , He, N_2) na teplotě při stálém objemu plynu. Skleněné plynové teploměry lze využít k měření teploty do cca $600\text{ }^\circ\text{C}$, poněvadž při vyšších teplotách již dochází k difuzi plynu sklem. Jsou velmi přesné a citlivé, takže jsou využívány hlavně ke kalibraci jiných typů teploměrů. Jelikož vyžadují složitou doplňkovou instrumentaci, v chemické laboratoři se s nimi běžně nesetkáme.

5.2.3 Bimetalické teploměry

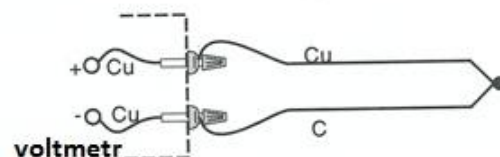
Bimetalický čili *dvoukovový teploměr* je založen na rozdílné teplotní roztažnosti dvou různých kovů, např. železa a mosazi. Tvoří ho dva pevně spojené kovové pásy lišící se koeficientem teplotní roztažnosti, jejichž jeden konec je upevněn a druhý je ponechán volný. Při změně teploty se bimetal v důsledku rozdílného prodloužení pásků deformuje a pohyb jeho volného konce může být převeden na pohyb ukazatele vůči kalibrované teplotní stupnici, jak je patrné z obrázku. Častěji se však bimetalové teploměry využívají jako elektrické spínače při automatické regulaci teploty vařičů, topných hnízd a sušáren. Teplotu regulují v rozsahu -30 až $400\text{ }^\circ\text{C}$ s přesností nejvýše $1 - 3\%$.



5.2.4 Termočláanky

Termočláanky jsou založeny na využití tzv. *termoelektrického jevu*, jenž se projevuje vznikem termoelektrického napětí v obvodu tvořeném dvěma vodiči z různých kovů, na jejichž styku jsou rozdílné teploty. Jednoduchý termočlánek, tvořený tenkým měděným (Cu) a konstantanovým (C) drátkem, ukazuje obrázek. Na jedné straně jsou oba drátky svařeny a tvoří tzv. *horký* neboli *měřicí konec*, na druhé straně jsou oba drátky připojeny k Cu-privodům, které tvoří *studený konec* termočláanky, jenž je třeba udržovat při stálé teplotě, např. při $25\text{ }^\circ\text{C}$. Skutečnost, že termoelektrické napětí je přímo úměrné rozdílu teplot mezi horkým a studeným koncem termočláanky se využívá k měření teploty. Existuje celá řada komerčně dostupných termočláanky, které se liší jak velikostí termoelektrického napětí, tak měřicím rozsahem.

V chemické laboratoři se můžeme často setkat např. s následujícími termočláanky:



Typ ¹⁾	Termočlánek	Měřicí rozsah / °C	Citlivost při 25°C / $\mu\text{V } ^\circ\text{C}^{-1}$	Maximální chyba / °C
T	Cu- konstantan	-185 až +300 (-250 až +400) ²⁾	40,6	$\pm 0,5$ (-40 až +125) ³⁾
S	Pt/10% Rh-Pt	0 až +1600 (-50 až +1750) ²⁾	6	$\pm 1,0$ (0 až +1100) ³⁾
K	chromel- alumel	0 až +1100 (-180 až +1300) ²⁾	40,6	$\pm 1,5$ (-40 až +375)

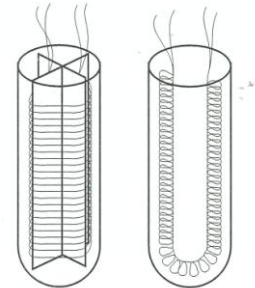
¹⁾ Dle klasifikace ANSI

²⁾ Krátkodobě využitelné rozšíření měřicího rozsahu

³⁾ Teplotní rozmezí, v němž maximální chyba měřené teploty nepřevyšuje udanou hodnotu.

5.2.5 Platinové odporové teploměry

Odporové teploměry využívají skutečnosti, že elektrický odpor kovů roste se stoupající teplotou. Nejvíce se rozšířily *platinové odporové teploměry*, poněvadž Pt lze snadno získat čistou, je chemicky netečná, dobře odolává vysokým teplotám a její elektrická vodivost je proto dlouhodobě stálá. Teplotní čidlo je obvykle tvořeno cívkou z tenkého Pt-drátku navinutou na vhodném izolátoru a vykazující při 0 °C elektrický odpor 100 nebo 200 Ω . Pro přesnější měření se však využívají i 500 nebo 1000 Ω senzory. Cívka je zpravidla kryta keramickým nebo skleněným pouzdrem, které ji chrání před nepříznivými mechanickými vlivy.



Teplotní rozsah měření je určen použitými konstrukčními materiály čidla a u komerčních modelů dosahuje max. -230 až +850 °C. Skleněná čidla lze používat nejvýše do teploty 450 až 500 °C. Běžné rozlišení je 1 – 0,1 °C, v zúženém teplotním rozsahu -100 až +200 °C lze dosáhnout rozlišení až 0,01 °C. určitým nedostatkem čidel je jejich vlastní ohřev při průchodu elektrické proudu, což v některých případech může poněkud zkreslit naměřené teploty.

5.2.6 Regulace teploty

Hrubé regulace teploty lze docílit tím, že dodáme v procesu zahřívání jen omezené množství tepla, například nastavením plamene plynového kahanu nebo regulací výkonu elektrického zdroje tepla, což tato zařízení zpravidla umožňují. Je také možné připojit zdroj tepla přes regulační zařízení jakým je např. *tyristorový regulátor* (viz Příloha 5-10). Touto metodou lze teplotu udržovat na konstantní hodnotě po delší dobu jen obtížně a teplotu i přívod tepla musíme neustále kontrolovat. Tyto nevýhody lze odstranit použitím regulačního zařízení, které při dosažení žádané teploty zahřívání vypne.

Nejjednodušším zařízením, které se v laboratoři se na regulaci teplot používá, je spínací rtuťový teploměr *Vertex* ve spojení s elektromagnetickým relé (viz Příloha 5-11). Spínací teploměr má pevný kontakt, zatavený do kapiláry pod teploměrovou stupnicí,

a pohyblivý kontakt. Pomocí otáčivého magnetu na hlavici teploměru lze pohyblivý kontakt nastavit na žádanou teplotu. Při dosažení nastavené teploty se uzavřením okruhu prostřednictvím rtuťového sloupce v teploměru uvede v činnost reléový spínač, který přeruší přívod elektrického proudu. Při snížení teploty pod nastavenou hodnotu relé znovu topení zapojí. Stejným způsobem se dosahuje konstantní teploty i v termostatech, a to s přesností až na zlomky stupňů Celsia.

Místo klasického Vertexu lze regulace teploty docílit i pomocí řady komerčních zařízení s termočlánky připojenými na zdroj zahřívání (viz Příloha 5-12).

K sušení skla, laboratorních pomůcek, chemikálií, apod. se používají *elektrické sušárny*, které často i s nuceným oběhem horkého vzduchu (ventilátorem) nebo jako vakuové. Tato zařízení jsou zpravidla opatřena regulační prvky pro nastavení teploty uvnitř prostoru sušárny – viz Příloha 5-13, 5-14).

5.2.7 Pravidla pro zahřívání kapalin

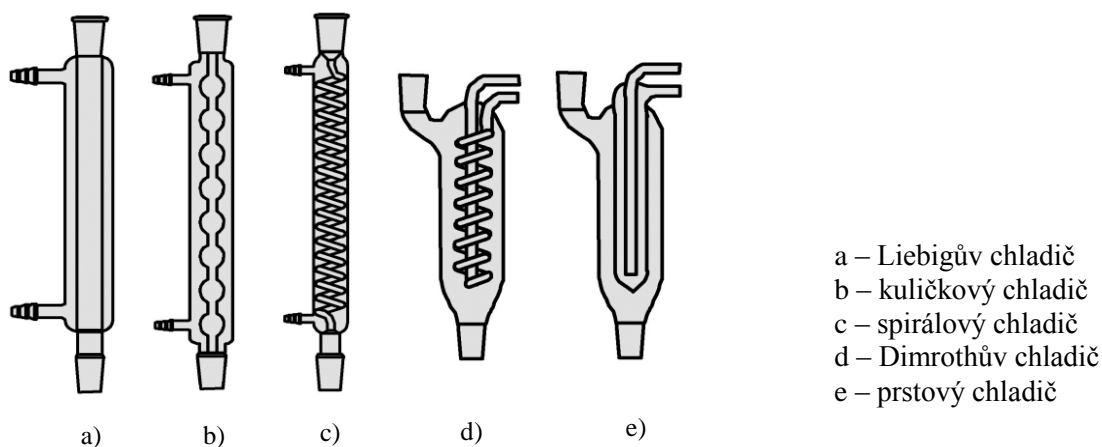
- **Vodné roztoky** lze v podstatě zahřívát libovolným způsobem, tedy jak plynovými kahany, tak i elektrickými zdroji tepla, bez omezení. Pokud zahříváme roztoky v kádinkách, je nutno zajistit míchání roztoků (mechanicky tyčinkou, elektromagnetickým nebo mechanickým míchadlem). Zvláštní pozornost vyžadují systémy, kde je v kapalině suspendována tuhá fáze.
- Podle předpisů o bezpečnosti práce není dovoleno jakékoliv hořlavé kapaliny zahřívát plamenem.
- Hořlavé kapaliny se zahřívají prostřednictvím vhodných (nejčastěji vodních nebo olejových) lázní, které jsou zahřívány zpravidla elektricky.
- Vysoce hořlavé a lehce těkavé kapaliny (ether, sirouhlík) vyžadují zvláštní opatrnost a k jejich zahřívání je nutno použít vodní lázeň.
- Při zahřátí kapalin nad jejich teplotu varu může dojít k utajenému varu, což může vést až k explozivnímu vzkypění kapaliny, následnému nekontrolovatelnému výronu par a třeba i k následné explozi – stačí pouhý styk par rozpouštědla s horkým vařičem.
- Utajený var je jev, vyskytující se poměrně často a který je značným zdrojem nebezpečí. Toto nebezpečí se vyskytuje především u destilací a odstraňujeme je ve většině případů použitím varných kaménků (malých střípků nepolévaného porcelánu nebo kameniny), které se přidávají do varné směsi. Nikdy je však nevhazujeme do kapalin zahřátých k varu. Každý varný kamínek je možné použít jen jednou, neboť při ochlazení se jeho póry nasatí kapalinou a ztrácí účinnost.

5.3 Chlazení

Podobně jako zahřívání, tak i chlazení patří mezi důležité operace v chemické laboratoři. Chlazení může sloužit k odvodu přebytečného tepla z reakční směsi, k ochlazení kondenzaci par kapalin a plynů, při krystalizaci látek, apod.

5.3.1 Chlazení par

V laboratorní praxi je často nutné provádět kondenzaci par při destilacích, extrakcích a jiných procesech. Pro tyto úkony byla konstruována celá řada nejrůznějších typů chladičů, které se nasazují na baňky, v nichž probíhá žádaný proces. Všechny tyto typy je možné rozdělit do dvou základních skupin, na *chladiče zpětné* a *sestupné destilační chladiče*. Obvyklým chladicím médiem je voda, z tohoto důvodu je velká většina chladičů konstruována pro *vodní chlazení*. Skleněných vodních chladičů lze užít k ochlazení par o teplotě maximálně 180 °C, překročení této teploty je spojeno s tepelným namáháním aparatury a rizikem, že chladič praskne. Nad touto teplotou se kondenzaci používají *chladiče vzdušné*. Vzduch je však málo účinným chladicím prostředkem vzhledem k nízkému koeficientu převodu tepla. V laboratoři se vzdušný chladič obvykle improvizuje z dostatečně dlouhé skleněné trubice o užším průměru, která je na koncích opatřena zábrusy.

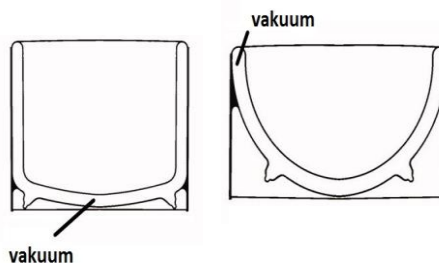


Nejjednodušším vodním chladičem je *chladič Liebigův* (a), který se používá jako sestupný i zpětný chladič. Jiným typem chladičů je *kuličkový chladič* (b), který má chladicí povrch zvětšený kulovými výdutěmi vnitřní trubice, podobně jako spirálový chladič (c), který má vysokou chladicí účinnost, avšak při vstupu většího objemu par má tendenci se zahlcovat. Tento chladič lze použít jako zpětný, nehodí se však jako chladič sestupný, protože zaplněním spodní části výdutě dochází ke ztrátě účinného chladicího povrchu a zadržuje velké množství destilátu. Z chladičů s vnitřním chlazením je nejvýhodnější *chladič Dimrothův* (d), který má velký chladicí povrch a velkou rychlost průtoku vody. Je z chladičů nejúčinnější a je vhodný pro kondenzaci par nízkovroucích kapalin. U tohoto chladiče je velmi důležitý směr průtoku vody. Přívod chladicí vody se napojuje na trubici vedoucí přímo dolů, spirálou musí chladicí voda protékat směrem vzhůru. Dimrothův chladič lze použít v sestupném i zpětném uspořádání. Jeho variantou je prstový chladič (e).

5.3.2 Chlazení na nízké teploty (chladicí lázně)

Způsob chlazení v chemické laboratoři závisí na požadované cílové teplotě, době chlazení a povaze operací, které jsou během chlazení prováděny. V laboratoři nejběžnější je chlazení nádob zvenčí pomocí chladicích lázní.

Chladicí lázně je vhodné připravovat v tepelně izolovaných nádobách, které omezí ohřívání směsi přenosem tepla z okolí, což zvláště při velkých rozdílech teplot může být značný problém. Nejčastěji se používají *Dewarovy nádoby* (termosky), což jsou skleněné nebo kovové nádoby vhodného tvaru s dvojitými stěnami. Aby se zpomalil přenos tepla, je prostor mezi stěnami evakuován a v případě skleněných stěn bývá ještě vnitřní povrch stěn postříbřen. Podobnou funkci zastanou, zvláště pokud nechladíme na příliš nízké teploty, také skleněné krystalizační misky z vnějšku izolované několika vrstvami pěnového polystyrenu.



Pokud chladíme na teplotu do 10 °C, můžeme jako náplň chladicí lázně použít vodovodní vodu, jejíž teplota se podle ročního období pohybuje mezi 4 až 15 °C. Při chlazení na teploty do 0 °C použijeme *ledovou lázeň*. Led je vzhledem k vysokému skupenskému teplu tání výtečným chladicím prostředkem. Ledovou lázeň plníme kousky ledu a ledovou vodu, která urychlí přenos tepla.

V případě, že cílová teplota leží pod teplotou tání ledu, můžeme k chlazení zvolit několik různých chladicích prostředků. První možností je využít *směsi ledu a vhodného elektrolytu (soli)*. Při styku elektrolytu a ledu dochází k tání ledu za vzniku roztoku nasyceného při dané teplotě a současného ochlazování směsi. Pro danou kombinaci ledu s elektrolytem je nejnižší teoreticky dosažitelnou teplotou teplota tuhnutí eutektické směsi. Při přípravě směsi je třeba dbát na správný poměr složek směsi a jejich dobré promísění. Nejčastěji se postupuje tak, že se na sebe střídavě kladou tenké vrstvy rozdrčeného ledu a odpovídající soli. Touto metodou můžeme dosáhnout teplot až –40 °C.

Následující tabulka obsahuje složení a teoreticky dosažitelné teploty některých chladicích směsí elektrolytů s ledem.

Sůl	Hmotnostní poměr sůl : led	Nejnižší dosažitelná teplota / °C
CaCl₂ · 6H₂O	1 : 2,5	–10
KCl	1 : 3	–10
NH₄Cl	1 : 0,4	–15
NaCl	1 : 3	–20
CaCl₂ · 6H₂O	1 : 0,8	–40

Druhou z možností je využít jako chladicího prostředku **pevného oxidu uhličitého** („suchého ledu“), který za atmosférického tlaku sublimuje a tím odnímá svému okolí teplo. Teplota sublimace suchého ledu je $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Suchý led je komerčně dodáván ve formě granulí nebo velkých bloků, které se před použitím jemně drtí. Samotný suchý led se k chlazení příliš nehodí, neboť je obtížné dosáhnout dobrého tepelného styku chladicího prostředku a chlazeného předmětu. Navíc se ve vlhkém prostředí obaluje tenkou vrstvou ledu, která díky svým izolačním vlastnostem zabraňuje chlazení na nízké teploty.

S výhodou se suchého ledu používá ve směsích s nízkotajícími organickými kapalinami. V důsledku toho, že sublimací uvolněný plynný oxid uhličitý sebou strhává páry použitého rozpouštědla, k ochlazení směsi přispívá rovněž výparné teplo rozpouštědla. Proto chladicí lázně ze suchého ledu a velmi těkavých rozpouštědel dosahují nižších teplot, než je teplota sublimace tuhého CO_2 .

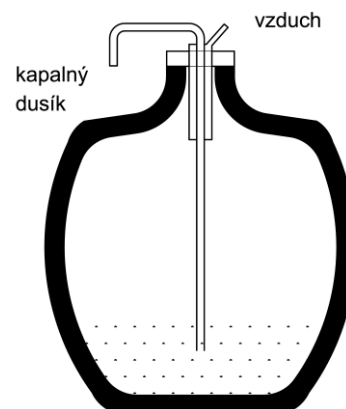
Následující tabulka zachycuje přibližné dosažitelné teploty při chlazení suchým ledem v kombinaci s vybranými organickými rozpouštědly.

Organická kapalina	Přibližná nejnižší dosažitelná teplota / $^{\circ}\text{C}$
Diethylether	-90
Aceton	-86
Ethanol	-75
Ethylenglykol	-15

Při práci s pevným oxidem uhličitým je nutné dbát na to, aby jeho kousky nepřišly do kontaktu s pokožkou, protože způsobuje popáleninám podobná poranění.

Pro chlazení na dobře definovanou teplotu se osvědčily lázně tvořené vhodně zvolenou kapalinou, která je v rovnováze se svou pevnou fází (angl. *slush bath*). Praktická příprava takovéto lázně spočívá obvykle v pomalém přilévání kapalného dusíku do daného rozpouštědla v tepelně izolované nádobě (např. v Dewarově nádobě). Při intenzivním míchání směsi je takto připravená lázeň schopna udržovat téměř konstantní teplotu až do roztání většiny zmrzlé kapaliny. Protože při mísení kapalného dusíku s nízkovroucími rozpouštědly dochází k jejich ztrátám v důsledku intenzivního odpařování, je účelné rozpouštědlo předem vychladit alespoň na -40 až na $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ prostřednictvím velké zkumavky naplněné kapalným dusíkem, kterou rozpouštědlo promícháváme.

Ke chlazení na ještě nižší teploty se používá **kapalný dusík** (t.v. $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Kapalný dusík se uchovává ve zvláštních *Dewarových nádobách*, ze kterých se čerpá nejčastěji pomocí přetlaku (viz Příloha 5-15). Vhodným řízením se v prostoru nádoby vytvoří přetlak (stačí i nožní pumpa k nafukování lehátek) a pomocí nástavce zasahujícího až na dno se nátrubkem vytlačí kapalný dusík do připravené



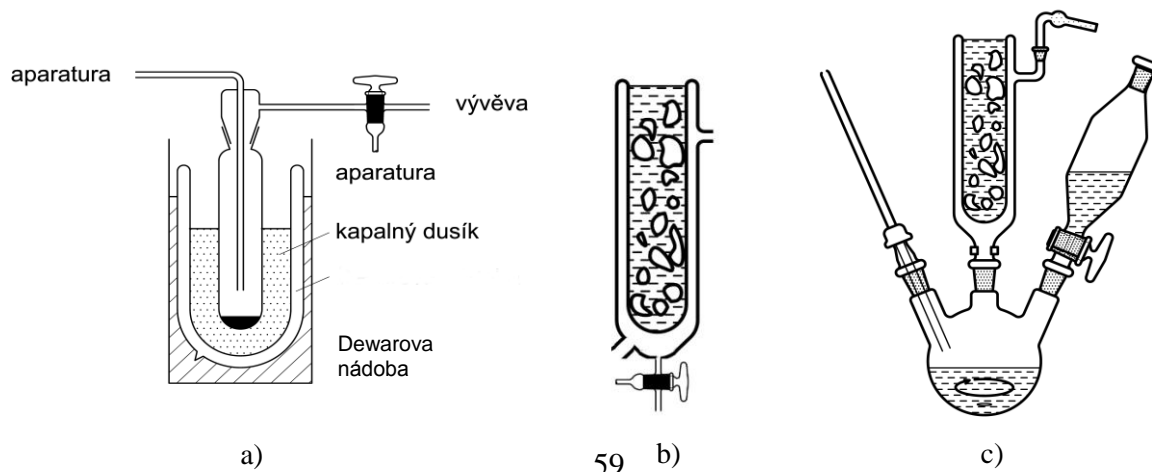
termosky. Při práci s kapalným dusíkem je třeba dbát zvýšené opatrnosti a používat ochranné pomůcky jako prevenci popálení.

Následující tabulka obsahuje výčet rozpouštědel, která lze v kombinaci s kapalným dusíkem použít k přípravě těchto lázní. Pokud lázeň obsahuje látku zdraví škodlivou, je potřeba ji připravovat v digestoři a vyvarovat se nadýchání par rozpouštědla.

Rozpouštědlo	Teplota/ °C
Benzen	5
Formamid	2
Anilin	-6
Methyl-benzoát	-12
1,2-Dichlorbenzen	-18
<i>o</i> -Xylen nebo nitromethan	-29
Acetonitril	-41
Chlorbenzen	-45
<i>m</i> -Xylen	-47
<i>n</i> -Oktan	-56

Isopropyl-acetát	-73
Ethyl-acetát	-84
Butan-2-on	-6
Butan-1-ol nebo propan-2-ol	-89
<i>n</i> -Heptan	-91
<i>n</i> -Hexan	-94
Methanol nebo methyl-acetát	-98
Ethanol	-116
Methylcyklohexan	-126
<i>n</i> -Pentan	-131
2-Methylbutan (isopentan)	-160

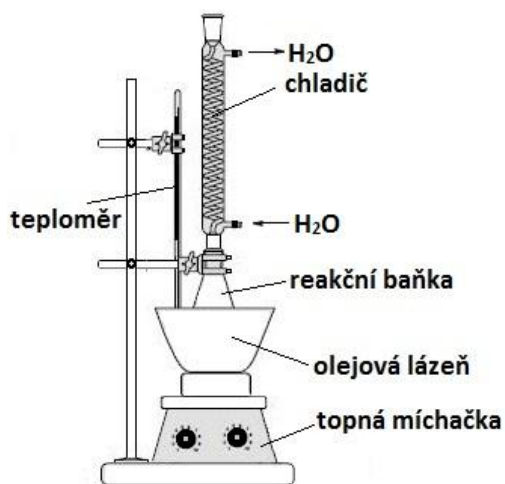
Různých chladicích směsí nebo kapalného dusíku se také používá k chlazení vymrazovaček, které slouží k vymrazování a zachycování par těkavých kapalin – viz následující obrázky. Je zde vidět vymrazovačku v Dewarově nádobě (a), do které přivádíme plynnou směs trubicí sahající až ke dnu (viz také Příloha 5-16), nebo zvláštní vymrazovačku s vnitřním chladicím povrchem, chladicí lázní uvnitř a kohoutkem pro odpouštění kondenzátu (b). Takovéto vymrazovačky jsou velice často užívány jako součást aparatur na vakuové destilace při použití rotační olejové vývěvy jako zdroje vakua k vymrazení těkavých složek. V těchto případech se jako chladicí médium používá nejčastěji kapalný dusík. Při práci s nízkoteplotními rozpouštědly, jako jsou např. amoniak (t.v. $-33,34\text{ }^{\circ}\text{C}$) nebo dimethylether (t.v. $-23,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), potřeba používat speciální nízkoteplotní zpětný chladič, který je naplněn chladicím médiem s odpovídající nízkou teplotou (c).



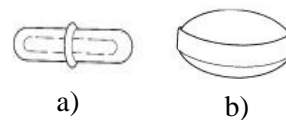
5.4 Míchání

Míchání je další z běžně používaných technik v chemické laboratoři. Míchání výrazně usnadňuje transport látek a tepla ve směsi. V laboratoři se setkáme se třemi základními zdroji pohybu – míchání rukou (pomocí skleněné tyčinky, apod.), elektromagnetickou nebo mechanickou míchačkou.

Použití **magnetické míchačky** (viz také Příloha 5-3) je obzvláště výhodné, pokud je potřeba míchat dlouhou dobu malé objemy málo viskózních kapalin. Velmi často je také užívána k míchání směsí v uzavřených nádobách, např. při práci s vyloučením vzdušné vlhkosti nebo za sníženého tlaku. Pod pracovní deskou magnetických míchaček bývá umístěn magnet, kterým otáčí elektromotor. Rychlost otáčení je možno plynule měnit. Některé míchačky nepracují s mechanickým pohybem magnetu a pravidelné změny magnetického pole dosahují postupným zapínáním soustavy elektromagnetů pod pracovní deskou. Zcela běžnými jsou magnetické míchačky, které mají elektricky vyhřívanou pracovní plochu. Tyto přístroje umožňují současné zahřívání a míchání směsi v nádobě nad pracovní plochou.



Periodicky se měnící magnetické pole generované míchačkou uvádí do pohybu **magnetické míchadlo**, což v nejjednodušším případě může být ferromagnetická tyčinka zatavená do skleněného pouzdra nebo účinný permanentní magnet potažený chemicky inertním plastem, nejčastěji teflonem. Velikost magnetického míchadla souvisí s objemem míchané směsi, velikost se může pohybovat od 5 do 150 mm. Magnetická míchadla obvykle ztrácejí účinnost, pokud objem míchaného roztoku překročí přibližně jeden litr. Magnetická míchadla mají různé tvary přizpůsobené tvaru dna nádoby a požadovanému pohybu kapaliny při míchání. Následující obrázek ukazuje válcovité míchadlo se středovým kroužkem (a), které je určeno do nádob s plochým dnem, a eliptické míchadlo (b), které je vhodné pro nádoby s kulatým dnem.

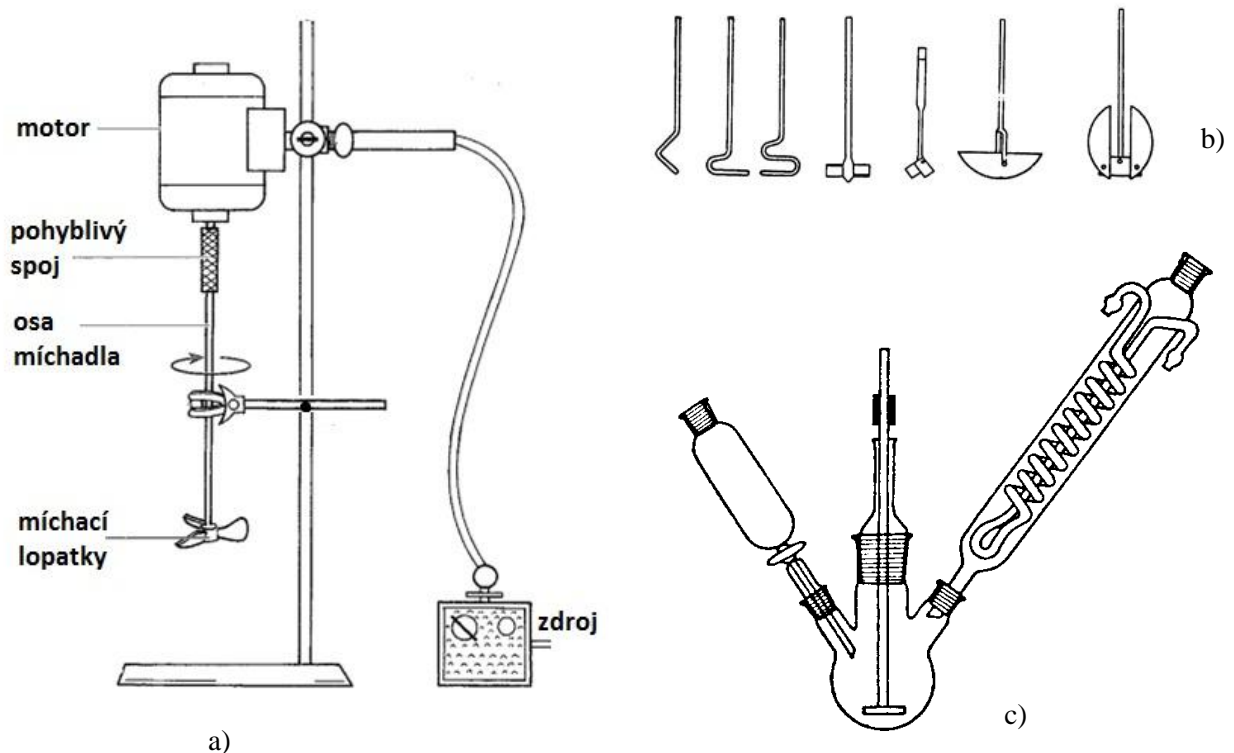


Při vkládání míchadla do baňky je nutné dávat pozor na to, aby míchadlo sklouzlo po stěně nádoby. Nikdy míchadlo nevpuštěme přímo shora! *Vkládání i vytahování magnetických míchadel můžeme provádět pomocí speciální magnetické tyčinky, která je pokryta teflonem.*

Velmi často se setkáváme s aparaturou opatřenou mechanickým míchadlem. **Mechanická míchadla typu KPG** použijeme v případě, že je potřeba míchat viskózní směsi nebo velké objemy kapaliny. Míchadlo může být zhotoveno ze skla, nerezové oceli nebo chemicky odolného plastu (teflon). Míchadlo se skládá z hřídele ukončené různě tvarovanými lopatkami. Rychlost otáčení elektromotoru lze obvykle plynule regulovat. Míchadlo může nést také sklopné lopatky, které umožňují míchání v nádobách s úzkými hrdly (viz také Příloha 5-17).

Práce s těkavými a vysoce hořlavými látkami představuje velké riziko, protože obvykle užívané pohonné elektromotory nejsou konstruovány pro chod v prostředí s přítomností těchto látek. Proto je vhodné při práci s lehce zápalnými látkami spojit míchadlo s elektromotorem prostřednictvím pohyblivého převodu točivého pohybu, tzv. *bowdenu*, nebo použít k pohonu míchadla vodní, případně vzduchové turbíny.

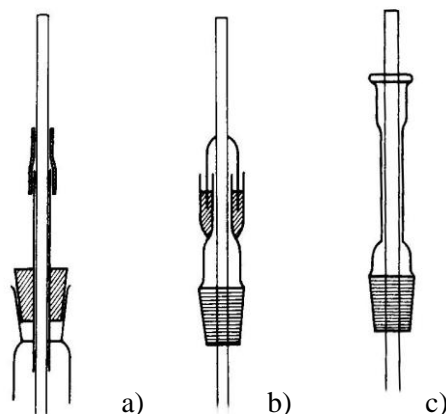
Následující obrázky ukazují míchačku opatřenou KPG-míchadlem (a), nejčastěji používané typy mechanických míchadel (b) a trojhrdlou baňku osazenou míchadlem ve vodícím nástavci, příkapávací nálevkou a zpětným chladičem (c).



Při sestavování aparatury je nutné postupovat zvláště pečlivě. Reakční baňka, obvykle trojhrdlá, se zpravidla opatří zábrusovým skleněným KPG-míchadlem, jehož horní část se pružně spojí kouskem vhodné kaučukové hadičky s kovovou hřídelí rotoru elektrické míchačky. Volný kaučukový spoj mezi skleněným míchadlem a kovovým nástavcem elektrické míchačky by neměl být delší než dva centimetry a celé zařízení musí být velmi přesně vycentrováno, jinak hrozí prasknutí některého ze zábrusů, případně rozbití celé aparatury. Nutno zajistit, aby se hřídel míchadla volně otáčela bez většího tření a také aby pohybující se míchadlo nenaráželo na teploměr nebo jiné součásti aparatury. Svorky upevňující aparaturu musí být dobře upevněné, aby se aparatura během míchání vlivem vibrací neposunula. V případě míchání dvou navzájem nemísitelných kapalin míchadlo umístíme na rozhraní obou vrstev.

Aby po roztočení míchadla nedocházelo k jeho šlehání do stran vlivem odstředivé síly, je potřeba u zábrusových aparatur hřídel míchadla uchytit do vodícího nástavce. V případě, že mícháme směs v nádobě se širokým hrdlem, může tuto funkci splnit malá laboratorní svorka.

Volný prostor mezi vodicím nástavcem a hřídelí běžných míchadel znemožňuje efektivní utěsnění aparatury v případě, kdy chceme pracovat za teploty varu rozpouštědla nebo sníženého tlaku. Jednoduché řešení spočívá v přetažení pryžové hadice o vhodném průměru přes konec vodicí trubičky tak, aby hadice doléhala na plochu hřídele, ale zároveň nebránila jejímu otáčení (a). Tření lze v tomto případě omezit namazáním spoje silikonovým tukem. Dříve byl také používán vodicí nástavec utěsněný rtuť (b), při použití tohoto nástavce však mohlo docházet k rozstříkávání toxické rtuť. Nebezpečná rtuť může být do jisté míry nahrazena silikonovým olejem. Obr. (c) ukazuje vedení míchadla přes zábrusový vodicí nástavec.



Vodicí nástavec a hřídel míchadla jsou vybroušeny s velkou přesností, proto je nutné plochy namazat vhodným mazadlem, nejčastěji silikonovým olejem. Typy umístění míchadla do vodicí trubky lze vidět na obrázku vpravo. Při delším používání však i přesto dochází k obroušování ploch obou dílů.

Při zasouvání míchadla do vodicího nástavce do baňky může dojít k uvolnění míchadla a proražení dna baňky. Jako prevenci takovéto nehody často stačí navléknout na hřídel míchadla tenký kroužek gumové hadice, který zabrání propadnutí míchadla až na dno baňky a jeho proražení.

5.5 Sušení

Sušení je obecně operace, která vede k odstranění malého množství cizí kapaliny nebo jejich par z pevné, kapalné nebo plynné látky nebo soustavy látek. V praxi však s výjimkou případů, kdy krystalickou látku zbavujeme po rekrytalizaci zbytků rozpouštědla, označujeme jako sušení pouze odstraňování vody a jejich par. Realizace procesu sušení se však po technické stránce může značně lišit v závislosti na skupenství sušené látky. V chemické laboratoři se jedná o běžnou operaci, která může být součástí izolace produktu z reakční směsi a jeho čištění, uplatní se však také při čištění výchozích látek v případech, kdy by přítomná voda negativně ovlivňovala, případně zcela znemožňovala průběh chemické reakce. Z tohoto důvodu sušíme rovněž reakční aparatury a plyny, které jsou používány k vytváření ochranné atmosféry.

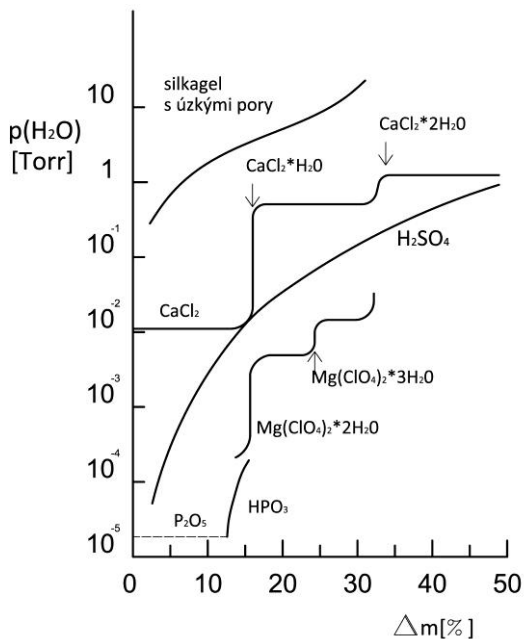
K sušení můžeme využít fyzikální procesy, jako jsou například vymrazování, extrakce, či azeotropní destilace, nebo lze použít látky působící jako vysoušedla, jež lze podle způsobu, jakým váží vodu, rozdělit do tří skupin.

5.5.1 Sušidla a jejich vlastnosti

- **Hygroskopické látky**, které za podmínek sušení vytvářejí hydráty. Do této skupiny patří některé bezvodé soli, popř. jejich nižší hydráty. Většinou je lze regenerovat zahřátím, nejlépe za sníženého tlaku.
- **Látky poutající vodu fyzikální adsorpcí**. Do této skupiny patří některé zeolity (tzv. *molekulová síta*), aktivovaný oxid hlinitý (alumina) a silikagel, což je vysoce porézní forma amorfního oxidu křemičitého. Vysoušedla této skupiny je rovněž možné zahříváním regenerovat. Regeneraci můžeme urychlit profukováním kolony s vysoušedlem suchým vzduchem nebo evakuací.
- **Látky, které s vodou chemicky reagují**. Do této skupiny patří především vysoce reaktivní alkalické kovy, kovy alkalických zemin, některé reaktivní oxidy a hydridy kovů. Tato sušidla nelze jednoduchým způsobem regenerovat.

V laboratorní praxi sušidla vždy pečlivě vybíráme podle požadavků na účinnost sušení, kapacitu, možnost regenerace a chemickou kompatibilitu se sušenými látkami.

Kapacita sušidla je dána množstvím vody, které sušidlo může dostatečně pevně vázat. Množství zachycené vody je vztaženo na jednotku hmotnosti sušidla, lze je však také vyjádřit jako procentuální přírůstek hmotnosti sušidla. S přibývajícím množstvím vázané vody ovšem roste rovnovážný tlak vodní páry nad sušidlem a jeho účinnost klesá. Následující obrázek ukazuje závislost $p(\text{H}_2\text{O})$ na hmotnostním přírůstku vysoušedla při 20 °C. Na základě průběhu této závislosti lze tato sušidla rozdělit na dvě skupiny. Do první řadíme hygroskopické soli, jež tvoří dobře definované *krystalohydráty*, např. chlorid vápenatý nebo chloristan hořečnatý.



Závislost tenze vodní páry na přírůstku hmotnosti sušidla (v %)

Pro tato sušidla je charakteristické, že nad bezvodou solí se udržuje odpovídající stálá tenze vodních par, dokud sůl není zcela převedena na svůj hydrát. Pokud sůl tvoří více hydrátů, výsledkem je charakteristický schodovitý průběh závislosti. Naproti tomu, při adsorpci vody

na pevný sorbent (silikagel, aktivovaná alumina) nebo její absorpci v hygroskopických kapalinách (konc. H_2SO_4) účinnost sušení plynule klesá se vzrůstajícím vyčerpáním kapacity sušidla. Z průběhu křivek rovněž vyplývá, že vysoušedel, jež vykazuje vysokou účinnost sušení a současně velkou kapacitu, je málo. Patří mezi ně $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ a CaH_2 . Oxid fosforečný suší výborně, ale teoretická kapacita cca 13 %, jež odpovídá jeho převedení na HPO_3 , není v praxi dosažitelná, poněvadž jeho povrch se rychle pokrývá vrstvou polyfosforečných kyselin. Rovněž molekulová síta, u nichž rovnovážná tenze vodních par po regeneraci dosahuje $\sim 10^{-5}$ Torr, vykazují po 3 – 4 % přírůstku hmotnosti zřetelný pokles sušící účinnosti.

Následující přehled zahrnuje nejběžnější sušidla využívaná k sušení organických rozpouštědel a inertních plynů:

Bezvodý chlorid vápenatý má značnou sušící kapacitu, sušení je však pomalé. Používá se jako náplň ochranných sušících trubic a k předsušení kapalin. Protože je vápenatý kation Lewisovou kyselinou, chlorid vápenatý, podobně jako s vodou, tvoří adiční sloučeniny rovněž s jinými Lewisovými bázemi, jako jsou alkoholy, fenoly, aminy a některé karbonylové sloučeniny. Proto je k sušení těchto sloučenin nevhodný. Na druhé straně jej však lze využít k odstranění malých množství těchto sloučenin z jiných rozpouštědel. Chlorid vápenatý je dodáván ve formě granulí nebo v práškové formě. Lze jej regenerovat zahřátím na $250\text{ }^\circ\text{C}$ za normálního tlaku.

Síran hořečnatý je rychle působící sušidlo s velkou kapacitou, poněvadž působením vody vzniká při teplotách nižších než $48\text{ }^\circ\text{C}$ jeho heptahydrát. Je vhodný k předběžnému sušení téměř všech organických sloučenin, včetně kyselin, aldehydů, esterů, ketonů a nitrilů. S oblibou je užíván k sušení roztoků látek v organických rozpouštědlech, nehodí se však sušení látek nestálých v mírně kyselém prostředí, protože má kyselou povahu. Síran hořečnatý lze regenerovat zahřátím na $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Síran sodný je neutrálním sušidlem s velkou kapacitou, a je proto vhodnou náhradou MgSO_4 pro sušení látek citlivých na kyselé působící sušidla. Sušení však má pomalý průběh a teplota během sušení nesmí překročit $33\text{ }^\circ\text{C}$, kdy se vznikající dekahydrát síranu sodného počíná rozkládat. K regeneraci sušidla postačí jeho zahřívání na teplotu $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Síran vápenatý je velmi málo reaktivní sloučeninou, a proto jej lze použít k sušení téměř všech kapalin a plynů. Při sušení vzniká nejprve hemihydrát, jehož vzniku odpovídá hmotnostní přírůstek 6,6 %, takže kapacita sušidla je poměrně nízká. Kapacita může dosáhnout až 18 % při tvorbě dihydrátu, dosažená účinnost vysoušení je ovšem nižší. Rozpouštědla s vyšším obsahem vody je proto vhodné předsušit, např. pomocí MgSO_4 . Síran vápenatý je komerčně dostupný jako „Drierite“ v granulované formě. Regenerace CaSO_4 probíhá v rozmezí teplot $190 - 230\text{ }^\circ\text{C}$, teplota však nesmí přestoupit $250\text{ }^\circ\text{C}$, kdy vzniká β -anhydrit, který se hydratuje jen velmi neochotně.

Aktivovaný oxid hlinitý (**alumina**) se připravuje opatrnou termickou dehydratací $\text{Al}(\text{OH})_3$, při níž vzniká amorfni a vysoce porézni materiál s velkým specifickým povrchem. Alumina se používá k sušení inertních i méně reaktivních plynů a organických rozpouštědel, s výjimkou

sloučenin obsahujících epoxidové, karbonylové a thiokarbonylové skupiny. Aluminu lze regenerovat zahříváním na teplotu 175 °C, nejlépe v dynamickém vakuu.

Silikagel je amorfni forma oxidu křemičitého s velkým specifickým povrchem a vysokou porozitou. Pro sušení se využívá především silikagel s úzkými póry o středním průměru 2,4 nm, jenž vykazuje velkou afinitu k molekulám vody. Silikagel určený k sušení je často impregnován CoCl_2 nebo $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$, které slouží jako indikátory vyčerpání kapacity sušidla. Čerstvě aktivovaný silikagel je proto tmavě modrý, při vzrůstajícím obsahu zachycené vody toto zbarvení přechází do červenofialového až světle růžového, jež odpovídají postupně narůstající hydrataci Co (II). Silikagel lze použít k sušení většiny plynů i kapalin, ale není vhodný k sušení aminů a jiných organických bází. Sušicí účinnost silikagelu výrazně klesá s množstvím pohlcené vody. Úplné regenerace silikagelu lze dosáhnout zahříváním na teplotu 250 – 300 °C, nejlépe v proudu suchého vzduchu nebo ve vakuu.

Molekulová síta jsou po chemické stránce syntetické zeolity, hlinitokřemičitany draselné, sodné nebo vápenaté, jež ve své krystalové struktuře obsahují póry různých rozměrů, které mohou pojmout molekuly odpovídajících velikostí. K sušení se používají molekulová síta typů 3A, 4A a 5A s velikostí pórů přibližně 3, 4 a 5 Å. Molekulové síto s vyčerpanou kapacitou lze regenerovat zahřátím na 300 – 350 °C v proudu suchého vzduchu nebo ve vakuu po dobu minimálně 3 hodin. Molekulová síta jsou většinou prodávána ve formě prášku nebo granulí. Nehodí se k sušení acetonu a jiných enolizovatelných karbonylových sloučenin, protože katalyzují nežádoucí aldolové reakce.

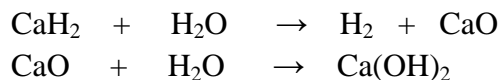
Oxid fosforečný je účinné a rychle působící sušidlo, které se používá k sušení neutrálních i kyselých plynů a jako náplň exsikatorů. Oxid fosforečný reaguje s řadou látek, proto jej nelze použít k sušení halogenovodíků, amoniaku a aminů, kyselin, karbonylových sloučenin a DMSO. Lze jej však použít k sušení uhlovodíků, etherů a acetonitrilu. Při sušení se P_4O_{10} pokrývá krustou polyfosforečných kyselin, která představuje bariéru pro difuzi molekul vody k povrchu nezreagovaného oxidu. V současné době je však komerčně také dostupný oxid fosforečný nanesený na porézním keramickém nosiči, který vznikající kyseliny rychle absorbuje. Pro sušení je tak k dispozici stále čistý P_4O_{10} , a proto dochází ke zvýšení kapacity sušidla. Sušidlo nelze regenerovat.

Koncentrovaná kyselina sírová se používá především k sušení některých plynů, například H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , Cl_2 , HCl , SO_2 , methanu a nižších alkanů. Nelze ji samozřejmě použít k sušení látek, které s ní reagují.

Hydroxid sodný nebo draselný lze použít k sušení aminů a látek stálých v bazickém prostředí. Je však výrazně horším sušidlem než hydrid vápenatý, má velmi omezenou kapacitu a není možno ho regenerovat. Nelze jej použít k sušení kyselin, esterů, amidů a fenolů.

Hydrid vápenatý je vysoce účinné sušidlo, které prudce reaguje s vodou. Nejprve při reakci

vzniká CaO, přičemž vznikající oxid vápenatý neulpívá na povrchu CaH₂. Sám CaO je rovněž efektivním sušidlem, neboť se ihned dále hydratuje a přeměňuje se na hydroxid vápenatý. Celkově reakční průběh vystihují následující rovnice:

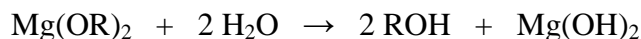


Hydrid vápenatý není vhodný k sušení plynů, protože se z něj při reakci s vodou uvolňuje vodík. Zato se jej užívá k sušení terciárních aminů, pyridinu, uhlovodíků, etherů a nekyselých amidů, např. *N,N*-dimethylformamidu. Není rovněž vhodný k sušení sloučenin s aktivním, tedy kyselým, atomem vodíku, jako jsou např. alkoholy, amoniak, primární a sekundární aminy. Kvůli bouřlivé reakci CaH₂ s vodou je vhodné vysoušenou látku předsušit. Odstranění zbytkové vody z látek může probíhat velmi pomalu, protože hydrid vápenatý není rozpustný v žádném rozpouštědle. Po ukončení sušení je potřeba velmi opatrně likvidovat pevné zbytky, které mohou obsahovat nezreagovaný CaH₂. Doporučený postup spočívá v **opatrném** vnášení malých množství pevných zbytků do studené vody. Pozor, při reakci se vyvíjí plyný vodík! Nalítí většího množství vody přímo do destilační baňky by mohlo způsobit samovolné vznícení a explozi směsi vodíku se vzduchem.

Sodík, příp. slitina Na/K, jsou účinná sušidla, jejichž nevýhodou je jejich vysoká reaktivita a tvorba krusty nerozpustných sloučenin na jeho povrchu, které brání jeho kontaktu se sušenou látkou. Sodík se nehodí k sušení látek kyselé povahy a látek, které mohou být sodíkem redukovány. Sodík proto nesmí přijít do styku s halogenovanými rozpouštědly, kde dokonce hrozí exploze. Kvůli bouřlivé reakci sodíku s vodou musí být všechny kapaliny **předsušeny!**

Kovový sodík se sice uchovává ponořen v petroleji, přesto se ale rychle pokrývá vrstvou produktů oxidace, NaOH a Na₂CO₃. Proto je potřeba jej těsně před použitím očistit a nakrájet na tenké plátky nebo vytlačit ručním lisem do podoby tenkého drátu přímo do sušené kapaliny. Zbytky sodíku likvidujeme jeho **opatrným** rozpouštěním v ethanolu. Pozor, při reakci se vyvíjí plyný vodík! Likvidaci provádíme v digestoři za ochranným štítem.

Hořčík je velice vhodným sušidlem pro primární alkoholy, jako jsou methanol a ethanol. Vlastním sušidlem jsou alkoholáty Mg(OR)₂, které vznikají přímo v destilační baňce reakcí hořčíku s předsušeným alkoholem. Vzniklý alkoholát se následně hydrolyzuje přítomnou vodou za uvolnění alkoholu.



K sušení se obvykle používá 5 – 10 g hořčíku na 1 dm³ alkoholu, povrch hořčíku lze aktivovat přidávkem několika krystalků jodu.

Účinnost sušidla, tj. dosažitelný stupeň vysušení látky, lze číselně vyjádřit pomocí rovnovážné zbytkové koncentrace vody v médiu, které je se sušidlem v kontaktu. U plynu se udává tenze vodní páry v jednotkách tlaku, u kapaliny se koncentrace vody v roztoku vyjadřuje v jednotkách mg dm⁻³ nebo ppm.

Následující tabulka uvádí tlak vodní páry nad nejčastěji užívanými sušidly.

Sušidlo	Rovnovážený tlak vodní páry $p(\text{H}_2\text{O})$ / Torr
CaH_2	$< 1 \cdot 10^{-5}$
P_4O_{10} (na inertním nosiči „ <i>Sicapent</i> “)	$2 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ („ <i>Anhydron</i> “)	$5 \cdot 10^{-4}$
BaO ¹⁾	$7 \cdot 10^{-4}$
Al_2O_3 (aktivní <i>alumina</i>)	$1 \cdot 10^{-3}$
Molekulové síto 4 Å a 5 Å ²⁾	$1 \cdot 10^{-3}$
KOH (tavený)	$2 \cdot 10^{-3}$
SiO_2 (amorfní silikagel)	$2 \cdot 10^{-3}$
CaO ¹⁾	$3 \cdot 10^{-3}$
H_2SO_4 (koncentrovaná) ³⁾	$3 \cdot 10^{-3}$
CaSO_4 („ <i>Drierite</i> “)	$5 \cdot 10^{-3}$
CaCl_2	0,2
MgSO_4	1,0
CuSO_4	1,3

- ¹⁾ Dlouho skladované oxidy CaO a BaO bývají při nedostatečně těsnícím uzávěru obalu často znehodnocené vysokým obsahem hydroxidu a uhličitanu.
- ²⁾ Molekulová síta dosušená při teplotě 400 °C ve vysokém vakuu dosahují rovnovážné tenze vodní páry $2 \cdot 10^{-5}$ Torr.
- ³⁾ Hodnota $p(\text{H}_2\text{O})$ výrazně závisí na koncentraci kyseliny (viz graf na str. 63)

5.5.2 Sušení plynů

Plyny s nízkou teplotou varu lze snadno sušit vymražením obsažené vody, tedy průchodem přes vymrazovací zařízení, které je chlazeno na dostatečně nízkou teplotu, např. kombinací suchého ledu a vhodného rozpouštědla. Nemělo by však přitom docházet ke kondenzaci sušeného plynu! Sušení plynů kapalnými sušicími prostředky se provádí v promývačkách, přičemž je výhodnější používat promývačky opatřené fritou, která zajistí lepší kontakt plynu se sušidlem. I zde je třeba dbát, aby plynem nebyly unášeny kapičky sušící kapaliny. Proto se zpravidla před a za promývačku zařazují pojistné nádoby, obvykle prázdné promývačky, které lze doplnit filtrem o vhodné porozitě. Pro plyny kyselé nebo neutrální povahy se jako kapalné sušidlo používá nejčastěji **koncentrovaná kyselina sírová**.

Velkého rozšíření dosáhly sušící kolony, ve kterých sušený plyn prochází sloupcem pevného sušidla. Volba sušící náplně kolony je dána chemickou reaktivitou procházejícího

plynu, např. amoniak lze sušit pomocí pevného KOH, ale nikoliv oxidem fosforečným. Je potřeba, aby sušidlo, jímž má kolona být naplněna, bylo dostupné ve vhodném agregátním stavu, nejlépe jako zrnka nebo granule o průměru 2 – 5 mm. Menší částice mají větší aktivní povrch, takže rychleji suší, kladou však protékajícímu plynu větší odpor.

Chemická sušidla, např. NaOH, KOH, CaCl₂, se navíc často spékají, což snižuje sušící účinnost a prostupnost sloupce sušidla. Spékání lze do značné míry omezit nanesením sušidla na vhodné inertní nosiče, jako jsou skelná vata, keramická vlákna nebo drť.

Jako náplň sušících kolon se stále častěji používají **molekulová síta**. Velkou výhodou molekulových sít je možnost regenerace náplně zahřátím, příp. za současné evakuace – viz Obr. 9-1 a Příloha 5-18.

5.5.3 Sušení rozpouštědel a roztoků

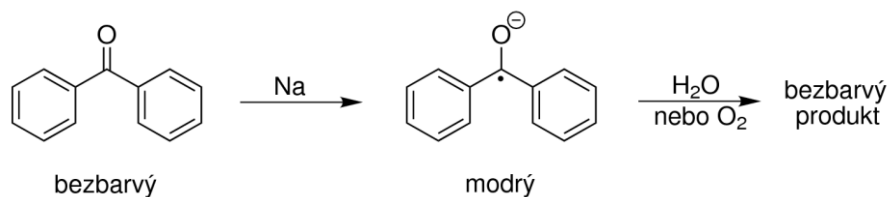
Mnoho kapalných látek, např. alkoholy a různá polární aprotická rozpouštědla, jako jsou DMF, DMSO, acetonitril, aceton, je hygroskopických. Avšak i rozpouštědla nehygroskopická nebo považovaná za látky s vodou nemísitelné, např. alkany, ethery, vyšší alkoholy nebo halogenované uhlovodíky, mohou rozpouštět nezanedbatelná množství vody – viz Příloha 4B. Často je přítomná vlhkost na závadu a je potřeba vodu zcela odstranit nebo její koncentraci alespoň snížit pod určitou hranici. Sušit kapaliny můžeme pomocí sušidel, lze však také využít některé fyzikální procesy, např. azeotropní destilaci, pokud rozpouštědlo tvoří s vodou azeotrop, jenž lze od rozpouštědla oddělit destilací.

Rutinní operací v syntetické chemické laboratoři je sušení samotných organických rozpouštědel nebo roztoků, např. sušení roztoku získaného extrakcí nepolárních látek z vodného roztoku do organického rozpouštědla nemísitelného s vodou. Při sušení organických rozpouštědel a roztoků postupujeme tak, že k sušené kapalině v uzavíratelné nádobě přidáme malé množství zvoleného sušidla (asi 1 – 2 % objemu sušeného roztoku), směs důkladně promícháme a pozorujeme, jak se částičky sušidla po reakci s přítomnou vodou slepují. Sušidlo dále přidáváme po malých částech tak dlouho, až není patrný příjem další vody a sušidlo nemění vzhled a neslepuje se. Poté sušidlo oddělíme od roztoku filtrací nebo prostou dekantací.

Řada chemických reakcí vyžaduje vysoce čistá rozpouštědla o velmi nízkém obsahu vody. Běžně dodávaná rozpouštědla však vodu obvykle obsahují. Navíc v nich mohou být přítomny stabilizátory nebo nečistoty, takže těmto požadavkům nevyhovují. V současnosti lze sice zakoupit suchá rozpouštědla ve speciálních ochranných obalech, nejspolehlivější cestou však stále zůstává příprava suchého rozpouštědla na místě spotřeby krátce před jeho použitím. Rozpouštědlo se obvykle suší ve dvou krocích. Nejdříve je předsušeno s pomocí sušidla s velkou kapacitou, které odstraní většinu přítomné vlhkosti. Po oddělení vyčerpaného sušidla následuje vysušení rozpouštědla látkou s vysokou sušící účinností (např. Na nebo CaH₂ – podle povahy sušené látky) a oddestilování vysušené kapaliny v suché destilační aparatuře a pod ochrannou atmosférou inertního plynu. Destilace vlhkých vysokovroucích rozpouštědel s přidaným P₄O₁₀ se nedoporučuje.

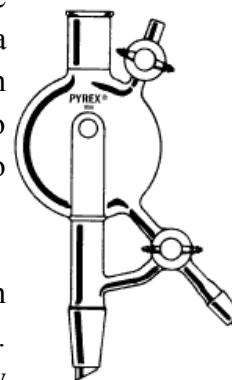
Sušení etherů sodíkem, lze urychlit, přidáme-li do předsušeného rozpouštědla menší množství (~5 g/l dm³) benzofenonu a směs vaříme pod zpětným chladičem. Redukcí

bezbarvého benzofenonu sodíkem se tvoří intenzivně modrý ketylový radikálový anion, jehož další redukce vede k červenofialově zbarvenému radikálovému dianiontu.



Obě sloučeniny neobyčejně snadno reagují s kyslíkem, vodou a ostatními sloučeninami obsahujícími aktivní vodík, např. alkoholy. Jelikož jsou obě v etherech rozpustné, lze tímto způsobem přejít od heterogenní soustavy Na/ether k homogennímu roztoku, v němž dehydratace probíhá mnohem rychleji. Protože při reakcích s vodou, kyslíkem a peroxidy tyto barevně sloučeniny poskytují bezbarvé nebo žluté produkty, je přetrvávající purpurové nebo modré zbarvení indikátorem nepřítomnosti H_2O a O_2 v sušeném rozpouštědle. Podle novějších studií však v některých modře zbarvených roztocích bylo akvometrií podle K. Fischera zjištěno až 50 ppm vody. Skutečně vysoký stupeň vysušení ≤ 10 ppm H_2O tudíž indikuje pouze purpurové zbarvení roztoku.

Pro přípravu menších objemů velmi suchých rozpouštědel se běžně používá speciální destilační aparatura (angl. *solvent still*), v níž pod zpětným chladičem zahříváme rozpouštědlo s přidaným vysoušedlem atmosféře inertního plynu. Mezi destilační baňku a zpětný chladič je zařazen destilační nástavec (angl. *solvent still head*), který umožňuje během destilace jímán sestupný proud kondenzátu z chladiče – viz obrázek vpravo. Během varu dochází k postupnému vysušení rozpouštědla i aparatury, což se např. může projevit barevnou změnou obsahu destilační baňky při sušení sodíkem za přidavku benzofenonu. Po uzavření kohoutu je suchý kondenzát jímán v baňce nástavce, ze které může být oduštěn do jiné nádoby nebo odebrán otevřeným horním vývodem pomocí injekční stříkačky nebo kanyly.



Vysušená rozpouštědla je třeba skladovat v dobře uzavřených nádobách nad sušidly, která brání jejich opětovnému rychlému zvlhnutí. Jako sušidla je vhodné použít molekulová síta (běžně 4A, pro alkoholy pouze 3A), kovový sodík (alkany a aromatické uhlovodíky), aluminu nebo hydroxid draselný (aminy, pyridin).

5.5.4 Sušení pevných látek

V případě, že pevná látka je rozpustná v některém bezvodém rozpouštědle, můžeme ji nejprve rozpustit a poté se pokusit roztok vysušit vhodným sušidlem. Po jeho odfiltrování

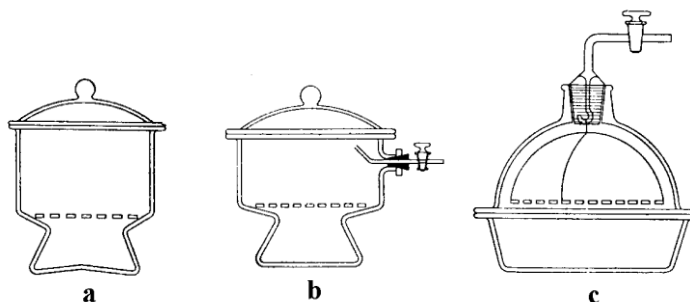
a zahuštění roztoku či odpaření rozpouštědla bychom měli získat již bezvodý produkt. Ve většině případů je však sušení založeno na odpařování vody za laboratorní nebo zvýšené teploty, za atmosférického tlaku nebo ve vakuu. Jednotlivé způsoby sušení se pak liší pouze ve způsobu, jakým jsou vodní páry odváděny z prostoru nad sušenou látkou.

Než přistoupíme k sušení pevné látky, snažíme se co největší množství vlhkosti odstranit mechanicky vymačkáním nebo promytím látky těkavým rozpouštědlem mísitelným s vodou, respektive s rozpouštědlem, jež chceme odstranit a které nerozpouští sušenou látku. Proto se látky izolované z vodných roztoků často promývají acetonem nebo postupně ethanolem a diethyletherem. Ponecháme-li takto promytou látku na fritě či Büchnerově nálevce za stálého prosávání vzduchem, často obdržíme již téměř suchý a dobře sypký produkt.

Pevnou látku, pokud není hygroskopická, sušíme na ploché skleněné misce nebo na hodinovém sklíčku. Během sušení se na povrchu sušené látky může vytvořit kompaktní křusta, která zpomaluje sušení látky pod touto vrstvou. Proto je vhodné látku během sušení několikrát promíchat, případně rozetřít. Sušení na filtračním papíře není vhodné, protože se preparát se kontaminuje vlákny celulózy.

Malá množství látky lze rovněž sušit v tenké vrstvě pod **infračervenou lampou**. Infračervené paprsky dobře pronikají do hloubky, zároveň nevyvolávají v látce chemické změny. Při velkém množství produktu je účelné použití **sušáren na chemické látky** (viz Příloha 5-14), které umožňují regulaci teploty vnitřního prostoru a často také sušení za sníženého tlaku. Sušení v těchto zařízeních provádíme při teplotě alespoň o 20 – 30 °C nižší, než je teplota tání sušené látky. Sušení v exsikátorech je poměrně pomalé, protože pohyb vodní páry k sušidlu se děje pouze difuzí. Rychlost difuze lze proto podstatně zvýšit snížením tlaku uvnitř exsikátoru. Sušení je obecně tím rychlejší, čím je větší rozdíl tenze vodní páry nad vzorkem a nad sušidlem.

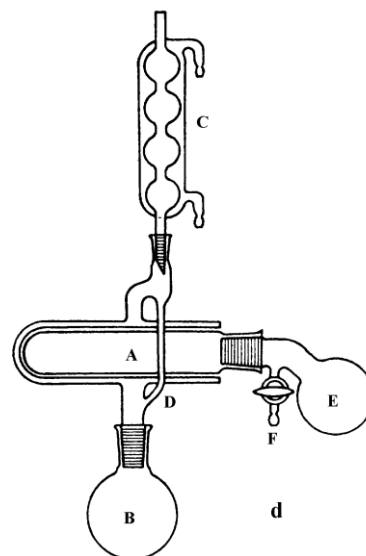
Vodní páry můžeme z prostoru nad sušenou látkou odvádět rovněž jejich absorpcí v pevném vysoušedle. K tomuto účelu se používají **exsikátory**, což jsou tlustostěnné nádoby s víkem, v mnoha případech evakuovatelné.



Je-li exsikátor skleněný, oba díly na sebe doléhají zabroušenou plochou, kterou mažeme zábrusovým tukem. U plastových exsikátorů, jež jsou při evakuaci bezpečnější vůči implozi, je spojení průhledného PC víka s PP tělem exsikátoru těsněno velkým O-kroužkem. Typická provedení skleněných exsikátorů jsou znázorněna na obrázku: a) je určen pro práci za atmosférického tlaku, b) a c) jsou evakuovatelné, liší se však umístěním hrdla pro připojení kohoutu. Ten je připojen buď pomocí šroubového spoje (b) nebo kuželového zábrusu (c). Sušidlo, např. CaCl_2 nebo P_4O_{10} , je v exsikátorech umístěno ve spodní části nádoby buď volně, nebo ve skleněné misce. Sušená látka se klade na perforovanou porcelánovou desku nad vysoušedlo. Pokud je exsikátor evakuován nebo v něm po pohlčení vodní páry vzniknul

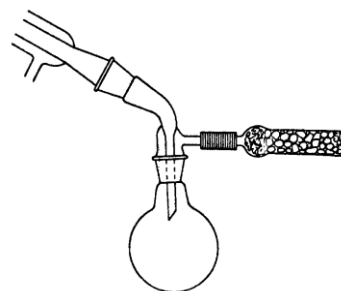
podtlak, není sejmutí víka možné. Proto, má-li exsikátor kohout, nejdříve ho zavzdušníme a poté se pokusíme víko odsunout stranou.

Pro vakuové sušení menších množství látek za vyšších teplot je výhodný sušicí **přístroj Abderhaldenův** (d), známý v laboratorním slangu pod názvem *sušicí pistole*. Sušená látka je umístěná ve válcové nádobce **A**. V baňce **B** vře rozpouštědlo o vhodné teplotě varu. Jeho páry, které nádobku **A** se sušenou látkou vyhřívají, kondenzují v chladiči **C** a trubicí **D**, se vrací zpět do baňky **B**. Sušidlo je umístěno mimo sušenou látku v baňce **E**. Celou aparaturu je možné evakuovat prostřednictvím kohoutu **F**. Výhodami Abderhaldenova přístroje jsou: bezproblémové temperování vzorku při zvolené teplotě, nemožnost překročení teploty varu vybraného rozpouštědla a lepší vakuová těsnost než u běžných vakuových exsikátorů.



5.5.5 Práce za vyloučení vzdušné vlhkosti

Řada chemických reakcí vyžaduje práci v prostředí bez vzdušné vlhkosti, poněvadž reaktanty nebo vznikající produkty se vodou rozkládají. V takovém případě je nutné zajistit, aby použité sklo bylo dokonale suché. Pokud aparatura musí být otevřená vůči atmosféře, je zapotřebí, aby vzduch, který přichází do kontaktu s reakční směsí, byl rovněž suchý. Nejjednodušeji toho docílíme tak, že k výstupu z aparatury připojíme sušicí trubici, naplněnou hrubě zrnitým nebo granulovaným sušidlem, např. CaCl_2 nebo KOH . Pohyb vysoušedla omezíme uzavřením trubice z obou stran smotky skelné nebo obyčejné vaty. Dojde-li ke spečení náplně a ztrátě průchodnosti trubice, je nutné náplň vyměnit. Není-li trubice právě používána, hermeticky ji uzavřeme zátkami, aby vysoušedlo zbytečně nevlhlo. Taková ochrana se často používá při destilaci (viz vyobrazení) nebo při zahřívání reakční směsi pod zpětným chladičem.



Podrobnější informace o anaerobních technikách čtenář nalezne v Kap. 9.

5.6 Práce s plyny

Kromě pevných a kapalných látek, se v chemické laboratoři používají k nejrůznějším účelům i látky, které jsou za laboratorní teploty a normálního tlaku plynné. Ve většině případů je výhodnější použít plyny dodávané v tlakových nádobách, než je zdlouhavě připravovat v laboratoři. Tlakové nádoby jsou označeny barevným pruhem udávajícím druh náplně. Tabulka barevného značení tlakových lahví s nejběžnějšími plyny je uvedena v **Příloze 10**. Kromě tohoto označení se tlakové lahve navzájem liší typem uzavíracího ventilu a druhem

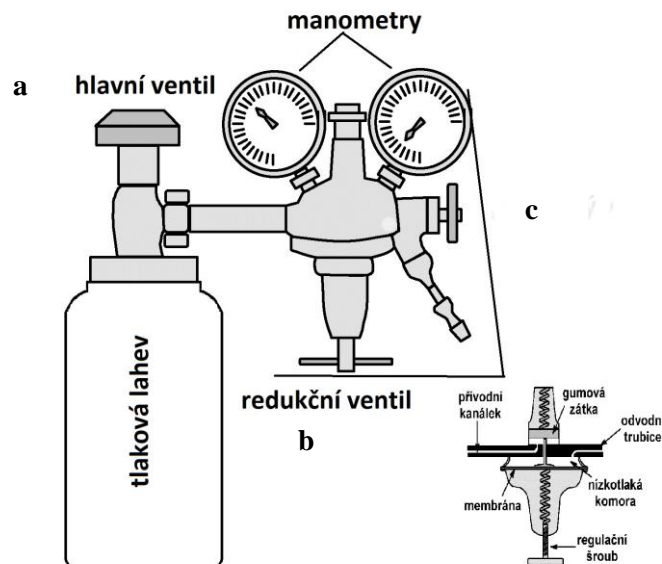
závitu pro připojení redukčního ventilu, aby se zabránilo možnosti připojení nesprávného redukčního ventilu.

Závity se proto liší svým provedením, velikostí i stoupáním, a v případě tlakových pro vodík je připojovací závit dokonce levotočivý.

Připojovací závity tlakových lahví s kyslíkem se nesmí mazat žádnými oleji nebo tuky, které se ve styku s kyslíkem pod tlakem mohou vznítit. K mazání lze použít pouze speciální mazivo kompatibilní s tlakovým O₂.

Technické plyny odebírané z tlakových lahví, stejně jako plyny připravované přímo v laboratoři, nebývají ve většině případů úplně čisté. Mohou obsahovat příměsi jiných plynů, vlhkost i mechanické nečistoty. Polévatý prach nebo stržené drobné kapičky lze z plynů odstranit filtrací přes kovový filtr vhodné porozity, při atmosférickém tlaku lze použít také skleněnou trubici s vtavenou fritou a náplní ze skelné, popř. obyčejné, vaty, pokud je s čištěným plynem kompatibilní. Poté následuje odstranění případných plynných příměsí a vysušení. Pro tyto účely jsou nejčastěji využívány vhodné kapaliny naplněné do promývaček s fritou zajišťující distribuci promývaného plynu do malých bublinek. Čisticí roztoky i vysoušedla je samozřejmě nutno volit s ohledem na povahu nečistot a chemické chování čištěného plynu (viz Kap. 5.4.2).

Každá tlaková láhev je uzavřena uzavíracím ventilem, který umožňuje připojení dalšího, tzv. *redukčního ventilu*, pomocí kterého můžeme nastavit požadovaný tlak odebíraného plynu (viz Příloha 5-19). Uzavírací ventil tlakové láhve musí být při přepravě zakryt kovovým kloboučkem našroubovaným na hrdlo tlakové láhve.



Redukční ventil je membránový ventil opatřený manometrem. Po jeho přišroubování na hlavní ventil tlakové lahve **a**, povolíme regulační šroub **b**, čímž zcela uzavřeme přechod z vysokotlaké do nízkotlaké komory redukčního ventilu. Výstupní ventil **c** je přitom rovněž uzavřen. Odběr plynu zahájíme otevřením hlavního ventilu tlakové lahve **a**, přičemž levý manometr ukáže aktuální tlak plynu v lahvi. Potom opatrně otáčíme regulačním šroubem **b**

proti směru hodinových ručiček, což vede k otevření přechodu z vysokotlaké do nízkotlaké komory. Současně na pravém manometru postupně narůstá tlak. Po dosažení požadovaného tlaku, lze plyn odebírat po otevření výstupního ventilu **c**. V případě potřeby, zvýšíme průtok plynu opatrným přitažením šroubu **b**. Po skončení odběru plynu nejprve uzavřeme hlavní ventil tlakové lahve **a**, potom zcela vyšroubujeme (uvolníme) regulační šroub **b** a nakonec uzavřeme výstupní ventil **c**. Protože v závěru popsaného postupu většinou dojde ke krátkodobému zvýšení tlaku vystupujícího plynu, je po uzavření hlavního ventilu vhodné odpojit přívod plynu od aparatury a ponechat plyn volně vyfouknout do odtahu digestoře.

Stručný přehled nejčastěji používaných roztoků pro absorpci plynných nečistot a vhodných vysoušedel je pro některé běžné plyny uveden v následující tabulce.

Absorpční roztoky a vysoušedla pro čištění plynů

Plyn	Absorpční roztok pro odstranění nečistot	Vysoušedlo
Dusík	vodný roztok CrSO_4 ¹⁾	konc. H_2SO_4 , poté P_4O_{10} ; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
Chlor	silně kyselý roztok KMnO_4	konc. $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{P}_4\text{O}_{10}$
Oxid uhličitý	voda	konc. H_2SO_4 , poté P_4O_{10} ; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
Oxid siřičitý	voda	konc. $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{P}_4\text{O}_{10}$
Chlorovodík		konc. H_2SO_4
Amoniak		K_2CO_3 ; KOH ; Na-drát ²⁾

¹⁾ CrSO_4 lze průběžně regenerovat průtokem skrz kolonu naplněnou amalgamovaným granulovaným Zn.

²⁾ Menší množství NH_3 lze dokonale vysušit jeho zkondenzováním na malé množství kovového Na a opatrným oddestilováním amoniaku ze vzniklého temně modrého roztoku.

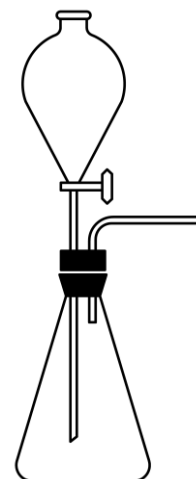
K sušení nereaktivních a neutrálně reagujících plynů, jako jsou N_2 , O_2 , H_2 nebo CO_2 , lze využít rovněž 3A nebo 4A molekulová síta naplněná ve skleněných kolonách (Příloha 5-18). Pro nižší stupeň vysušení postačí silikagel s úzkými póry.

Při zavádění plynů do aparatury je konec zaváděcí trubice umístěn pod hladinou kapaliny, do které se plyn zavádí. U plynů, které se příliš silně a rychle absorbují v některé kapalině, proto při jejich zavádění do reakčních směsí hrozí nebezpečí nasátí kapaliny do zaváděcí trubice, popř. až do zdroje plynu. Proto se před aparaturu, do níž se plyn zavádí, vždy umísťuje pojistná nádoba, nejčastěji promývačka, která musí být dostatečně velká, aby byla schopna pojmout veškerou kapalinu z reaktoru. Případně nasátá kapalina do pojistné nádoby je po opětovém vzrůstu tlaku vytlačena zpět do nádoby původní.

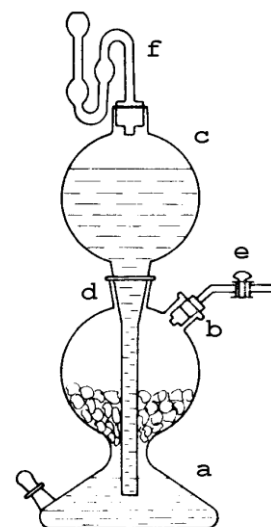
5.7 Příprava plynů v laboratoři

Ačkoliv je v současné době celá řada plynů komerčně dostupná v kovových tlakových lahvích, často je zapotřebí pouze malé množství plynu nebo potřebujeme použít plyn, který je komerčně nedostupný. V takových případech potřebný plyn obvykle připravujeme v laboratoři bezprostředně před použitím a ihned jej spotřebováváme v plánované chemické reakci.

K přípravě plynů většinou využíváme jednoduchou aparaturu, jež sestává z reakční baňky, obsahující pevný nebo kapalný reaktant, a dělicí nálevky, kterou kontrolujeme přidávání dalšího reaktantu. Tím regulujeme rychlost vývoje plynu, která závisí rovněž na teplotě reakční směsi. Proto je vhodné udržovat reakční směs při teplotě, při níž se plyn okamžitě vyvíjí. Opožděné zahřívání většího množství dosud nezreagované reakční směsi by totiž mohlo vést k nebezpečné situaci, kdy bychom nad rychlostí vývoje plynu zcela ztratili kontrolu. Z téhož důvodu je účelné zabezpečit rovněž včasné promíslení obou reaktantů. Je-li reakční směs kapalná, můžeme pro její míchání s výhodou využít magnetické míchadlo, které neklade žádné dodatečné nároky na utěsnění aparatury.



Pokud se jeden reaktant používá v pevném stavu a je dostupný v kompaktních kouscích o objemu cca $1 - 5 \text{ cm}^3$, můžeme plyn vyvíjet v **Kippově přístroji** (viz obrázek vpravo a Příloha 5-20). Pevný reaktant vkládáme na perforovanou vložku ve střední nádobě **b**. V horní nádobě **c** je umístěn kapalný reaktant, jenž po otevření výstupního, tzv. *plynopudného*, kohoutu **e** vytéká do nádoby **a**, až se stoupající hladina reaktantu dostane do kontaktu s pevnou látkou v nádobě **b** a započne vývoj plynu. Přivíráním a opětným otevíráním kohoutu můžeme vývoj plynu pohodlně regulovat nebo zcela zastavit. Při uzavření kohoutu totiž vyvíjený plyn začne vytlačovat kapalinu z nádoby **b** ke dnu sahajícím tubusem zpět do zásobní nádoby **c** a vývoj plynu ustane.



Nejčastěji se Kippův přístroj používá při školních demonstracích pro přípravu oxidu uhličitého z mramoru a kyseliny chlorovodíkové, vodíku ze zinku a kyseliny chlorovodíkové, nebo sirovodíku působením kyseliny chlorovodíkové na sulfid železnatý.

6 ZÁKLADNÍ LABORATORNÍ TECHNIKY

Po skončení reakce obsahuje reakční směs zpravidla několik složek (hlavní produkt reakce, vedlejší produkty, zpolymerované podíly, zbytky reagentu a substrátu, rozpouštědlo, případně zbytky katalyzátoru). V této fázi je nutné upravit reakční směs takovým způsobem, aby se dala rozdělit na jednotlivé složky některou ze separačních metod. Úprava reakční směsi spočívá většinou v odstranění nepotřebných složek a v převedení směsi do vhodné dále zpracovatelné formy. Metodik použitých k této úpravě může být celá řada. Jejich volba a vzájemný sled je závislý na konkrétním složení směsi po skončení reakce, dále pak na fyzikálních a chemických vlastnostech jednotlivých složek, hlavně však na charakteru hlavního izolovaného produktu. Prvním krokem většinou bývá oddělení pevných mechanických nečistot, event. pevné fáze, vyloučené po ochlazení reakční směsi, neboť většina reakcí se provádí za zvýšené teploty. Velmi často se reakce provádí v homogenním prostředí a jednotlivé reagující složky jsou rozpuštěny ve vhodném rozpouštědle. V takovém případě úprava spočívá v odstranění rozpouštědla. V případě, že směs obsahuje značný podíl anorganických příměsí a jde-li o směs v rozpouštědle mísitelném s vodou, je vhodné přidat k této směsi vodu, přičemž se anorganické příměsí rozpustí a organická část se vyloučí ve formě kapalné nebo pevné fáze. Z vodných roztoků, nebo z roztoků v polárních rozpouštědlech lze organickou látku vyloučit vysolením vhodnou anorganickou indiferentní solí. Pokud má produkt reakce povahu kyseliny nebo báze a je rozpuštěn v polárním rozpouštědle ve formě soli, lze jej obvykle izolovat změnou pH. K oddělení produktu od ostatních látek se také často používá extrakce, spočívající v převedení produktu reakce z reakční směsi do jiného rozpouštědla, které se s původním rozpouštědlem nemísí a které rozpouští dobře pouze hlavní produkt.

6.1 Filtrace

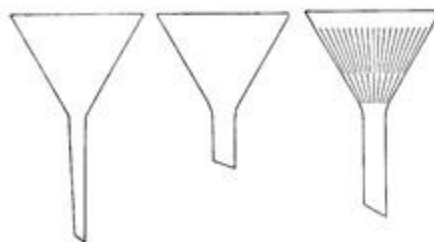
Filtrace je vzájemné oddělení dvou fází pomocí propustného materiálu, který dovoluje průchod jenom jedné z obou fází. Obvykle se jedná o oddělení fáze pevné od kapalné. Hnací silou filtrace je rozdíl tlaků na obou stranách filtru. Rychlost filtrace je ovlivněna celou řadou faktorů. Mezi nejdůležitější patří teplota a viskozita filtrované směsi, druh filtrované látky, odpor filtračního koláče a velikost pórů filtru. Filtrace je v laboratoři velmi běžnou a často používanou operací. Slouží k odstranění mechanických nečistot z kapaliny nebo k izolaci pevné látky ze suspenze (například při rekrystalizaci). Filtrace některých soustav pevných a kapalných látek probíhá velmi obtížně. Bývá to zejména tehdy, je-li pevná fáze tvořena malými částicemi, které ucpávají póry filtru. V takových případech lze mnohdy filtraci usnadnit vhodnou předběžnou úpravou směsi. Pokud se pevná fáze v původní směsi dobře usazuje, je možné ji většinou před vlastní filtrací odstranit dekantací (viz Kap. 6.2). Usazuje-li se pevná látka obtížně, je vhodné použít odstředování (viz Kap. 6.3). Často lze pro filtraci nevhodnou drobnou formu pevné fáze změnit koagulací. Koagulace lze dosáhnout někdy zahřátím a povařením směsi, jindy přidávkem vhodných elektrolytů.

6.1.1 Filtrace vlastní vahou kapaliny

Při tomto nejjednodušším způsobu filtrace je průchod kapaliny filtrem uskutečňován pouze hydrostatickým tlakem filtrované směsi nad filtrem. Tento způsob je ve srovnání s filtrací za sníženého tlaku (odsáváním), nebo tlakovou filtrací pomalejší a oddělení pevné složky od kapalné je méně dokonalé. Proto se této metody používá pouze při čištění kapalin a roztoků, kdy nám nezáleží na odfiltrované pevné složce. Je to při odstraňování mechanických nečistot z roztoku při rekrystalizaci, nebo při oddělování pevného sušícího činidla od organické kapaliny po skončení sušení. Přednost této metodě dáváme tehdy, máme-li filtrovat horké koncentrované roztoky krystalických látek nebo roztoky v těkavých rozpouštědlech. Pokud bychom prováděli filtraci za sníženého tlaku, docházelo by k rychlému odpařování rozpouštědla pod filtrem a často k znemožnění další filtrace ucpaním filtru vyloučenými krystaly.

Zařízení pro tento druh filtrace je velmi jednoduché a skládá se z nálevky, filtru a jímadla, do kterého zachycujeme filtrát.

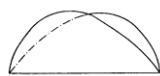
Běžné typy nálevek jsou znázorněny na obrázku. Nejčastěji se používají obyčejné hladké nálevky s mírně kónickým stonkem. Tyto nálevky se širokým stonkem jsou vhodné pro většinu filtrací v laboratoři. Jsou vhodné zvláště při filtraci horkých nasycených roztoků pevných látek, kde použití nálevky s tenkým stonkem vede často k ucpaní stonku vyloučenými krystaly. V takových případech je zvláště výhodné použití nálevky se zvláště krátkým stonkem, v nichž se filtrát rychlým průtokem tolik neochlazuje. Pro rychlou filtraci větších množství kapalin se používají žebrované nálevky, jejichž prolamované stěny zvětšují účinnou filtrační plochu.



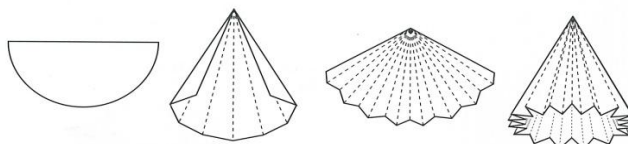
Jako vlastní filtrační materiál slouží nejčastěji různé druhy filtračního papíru. Povahou filtrovaných kapalin je dán druh a tvar filtru. Vzhledem k tomu, že při preparaci jde často o filtraci koncentrovaných, viskózních nebo snadno krystalujících roztoků a záleží nám na rychlém provedení filtrace, volí se nejméně hustý filtrační papír, který ještě splňuje požadavky kladené na čistotu filtrátu. Pokud jde o tvar filtru, velmi často se používají v zájmu rychlé filtrace filtry skládané (francouzské), které mají větší účinnou filtrační plochu. Skládaný filtr se vytvoří postupným překládáním, jak je naznačeno na obrázku. Hlavní zásadou při zhotovování skládaného filtru je, aby měl dostatečně ostrou špičku a současně aby kvalita filtru ve špičce nebyla porušena mnohonásobným přeložením. Dbáme tedy na to, aby záhyby neprocházely jedním bodem, nýbrž aby byly ve špičce od sebe poněkud vzdáleny. Složený filtr před vložením do nálevky rozevřeme a překlápíme tak, aby původní vnější strana filtračního papíru, která se při skládání většinou trochu ušpiní a v místech ohybu trochu rozvlákní, tvořila vnitřní stranu filtru. Tím zabráníme znečištění filtrátu papírovými vlákny a jinými nečistotami.

Hladkých papírových filtrů používáme v laboratoři jen zřídka, většinou při filtracích malých množství kapalin nebo při analytických pracích. Hladký filtr získáme z kruhového filtračního papíru dvojnásobným přeložením a rozevřením, jak je patrné z obrázku. Velikost hladkých

i skládaných filtrů má být taková, aby filtry po správném vložení do nálevky sahaly několik milimetrů pod její okraj.



Příprava jednoduchého filtru



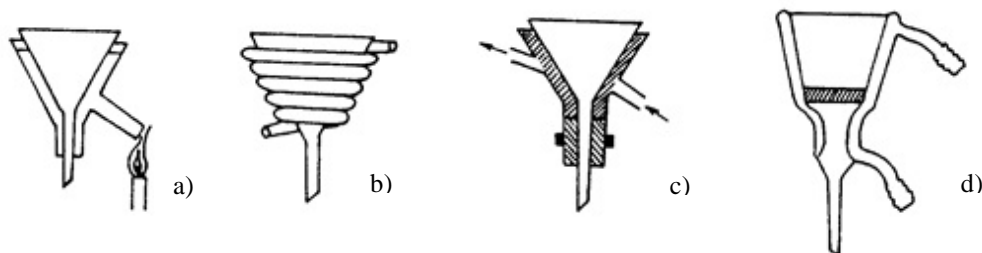
Příprava skládaného filtru

Vedle filtračního papíru slouží jako filtrační materiál také některé vláknité hmoty (vata, skelná vata), které vkládáme do ústí nálevky. Tak se filtrují některé těkavé organické kapaliny, které by se na velké ploše skládaného filtru rychle odpařovaly.

Vzhledem k tomu, že filtrace je pomocná operace, předcházející většinou dalšímu zpracování filtrátu, volíme nádobu, do které filtrát jímáme podle charakteru dalších operací s ním prováděných. Před vlastní filtrací se filtr zvlhčí malým množstvím čistého rozpouštědla, jehož roztok filtrujeme.

Nálevku s filtrem vkládáme do filtračního kruhu, upevněného v žádané výši na stojanu, nebo přímo do hrsla baňky, do které jímáme filtrát. Při filtraci je velmi důležitá volba velikosti filtračního zařízení. Pro rychlou filtraci je výhodná velká nálevka i filtr, ale ztráty na filtrované kapalině, která zůstane ve filtračním materiálu a na stěnách nálevky, jsou pak značné. Naopak při použití malé nálevky a malého filtru probíhá filtrace příliš pomalu. K nálevce je nutné použít filtrační papír odpovídající velikosti. Filtrace s přečnívajícím filtračním papírem znamená zbytečnou ztrátu filtrované kapaliny, naopak při použití malého filtru je nedokonale využita nálevka.

Velmi často se provádí *filtrace za horka*. Je to běžná operace zejména při rekrystalizaci. Při této operaci je možné použít běžné filtrační zařízení složené z nálevky a filtru. Je však nutné vhodně zvolit druh a velikost filtračního papíru a nálevky, aby filtrace proběhla dostatečně rychle. Při použití příliš hustého nebo malého filtru dochází k ochlazení filtrované kapaliny a ucpaní pórů filtru vyloučenými krystaly. Před prvním nalitím filtrovaného roztoku vyhřejeme filtrační zařízení prolitím malého množství horkého rozpouštědla. Těsně před nalitím filtrovaného roztoku na filtr se rozpouštědlo z jímadla vyleje, aby nedocházelo ke zředování filtrátu. Při vlastní filtraci je třeba udržovat filtr neustále plný, aby filtrace probíhala dostatečně rychle. V případě, že filtrace probíhá tak pomalu, že dochází ke značnému ochlazení filtrované kapaliny, používá se speciální zařízení pro filtraci za horka, skládající se z vyhřívané nálevky, filtru a jímadla. V takovém případě je nálevka vložena do lázně vyhřívané buď přímým plamenem (nelze použít v případě hořlavých rozpouštědel) nebo prostřednictvím vhodného média (nejčastěji horké vody), případně elektrickou topnou spirálou. Nejběžnější typy vyhřívaných nálevek jsou znázorněny na následujícím obrázku.



- a - nálevka vyhřívána prostřednictvím lázně zahřívané plamenem
 b - nálevka vyhřívána prostřednictvím topné spirály
 c - nálevka vyhřívána protékající horkou vodou
 d - vyhřívána fritou

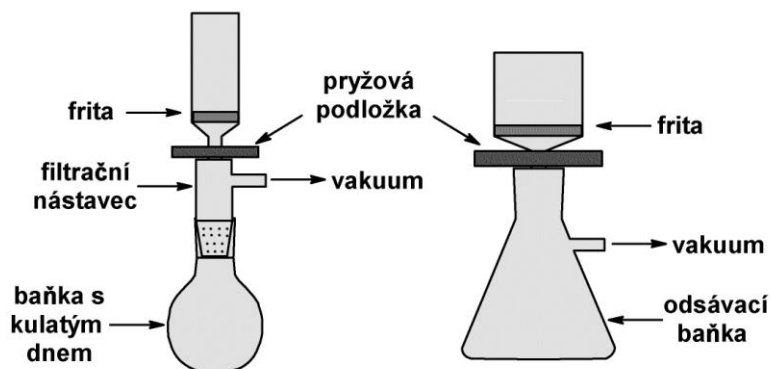
6.1.2 Odsávání

Jak již bylo uvedeno, je rychlost filtrace přímo úměrná rozdílu tlaků na obou stranách filtru. Zvýší se tedy použitím vyššího tlaku na filtrační straně (tlaková filtrace), nebo naopak snížením tlaku na straně odtoku filtrátu (odsávání). Z obou způsobů jev chemické laboratoři daleko běžnější odsávání.

Aparatura pro filtraci za sníženého tlaku je složena z vlastního filtračního zařízení (*Büchnerova nálevka s filtrem, fritou*) a z jímadla upraveného pro aplikaci sníženého tlaku (odsávačky), což je tlustostěnná baňka.

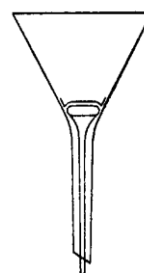
Do Büchnerovy nálevky se vkládá kruhový filtrační papír. Kolečko filtračního papíru je nutné upravit tak, aby bezpečně pokrylo otvory na dně Büchnerovy nálevky, ale aby se nezvedalo na boční okraje nálevky. Vlastní spojení Büchnerovy nálevky a odsávačky je zprostředkováno prostřednictvím gumové zátky nebo podložky z pěnové gumy. Po zapojení vývěvy před započítím odsávání je nutné filtrační papír smočit rozpouštědlem, jehož roztok se filtruje.

Pro filtraci agresivních roztoků je výhodné použít skleněných filtrů (*frit*) ze zrnitého slinutého skla, které se zatajují do skleněné nálevky (nuč s fritou). Úspěšné provedení filtrace závisí hlavně na použitém typu a velikosti pórů frity. Frity bývají dodávány zpravidla ve 4 stupních hustoty pórů a používají se bez filtračního papíru. Možná uspořádání pro vakuovou filtraci s fritou ukazuje následující obrázek, uspořádání s Büchnerovou nálevkou je analogické.



Pro oddělení malého množství pevné látky od kapaliny je výhodné použít Willstätterovy jehly, která se vloží do nálevky a pokryje kolečkem filtračního papíru o 2 až 4 mm větším než je průměr jehly. Nálevka se spojí s odsávačkou analogickým způsobem jako v případě použití Büchnerovy nálevky.

Filtrovanou kapalinu je třeba pravidelně dolévat na filtr, aby již usazená vrstva odfiltrované pevné látky byla stále pod hladinou kapaliny. Po odsátí veškeré kapaliny se filtrační koláč upěchuje širší stranou skleněné zátky a promyje malým množstvím čistého rozpouštědla.



Willstätterova jehla



Nuč s fritou

6.2 Dekantace

Jestliže se pevná fáze v rozdělované směsi dobře usazuje, je možné ji před vlastní filtrací odstranit dekantací. Princip dekantace spočívá v tom, že pevná fáze se nechá usadit na dně nádoby a čirá kapalina se opatrně oddělí odlitím nebo odsátím pomocí odsávacího zařízení (pipeta, skleněná trubice), připojeného ke zdroji vakua. Čím větší je rozdíl hustot rozpouštědla a pevné látky, tím bývá dekantace účinnější.

Dekantace je vhodná na promývání málo rozpustných pevných látek, kdy oddělenou kapalnou složku nahradíme čistou promývací kapalinou a po dokonalém promíchání dekantací opakujeme. Promytí takovýmto způsobem je dokonalejší, než promytí pevné látky na filtru. Dekantací však nelze docílit takového stupně oddělení pevné a kapalně fáze jako odsáváním nebo filtrací, proto se dekantace často filtraci předřazuje.

6.3 Odstředování

Odstředování se uplatňuje hlavně při práci s malými kvantami nebo při oddělování jemných koloidních sraženin, které ucpávají póry filtru, a filtrací se oddělují velmi obtížně. Při odstředování se směs rovnoměrně rozdělí do speciálních centrifugačních zkumavek a vloží se do odstředivky. Po provedeném odstředění se opatrně odleje rozpouštědlo, pevná fáze pevně ulpělá na dně centrifugační zkumavky se promíchá s trochou čistého rozpouštědla, které se po dalším odstředění slijí, případně odsaje. Obrázek malé laboratorní centrifugy lze nalézt v Příloze 6-1.

6.4 Vysolování

Vysolování je založeno na rozdílné rozpustnosti dvou pevných látek v určitém rozpouštědle, a tedy na možnosti vytěsnění látky méně rozpustné v určitém rozpouštědle látkou v tomto rozpouštědle rozpustnější.

Prakticky se tento způsob vylučování látek z roztoku realizuje přidávkem anorganické nebo organické soli k roztoku látky, kterou chceme získat. Při volbě této soli je ovšem nutné

pamatovat na to, že tato sůl nesmí reagovat s látkou, kterou chceme z roztoku vyloučit, ani s rozpouštědlem, ze kterého ji chceme vyloučit, musí být v daném rozpouštědle lépe rozpustná než izolovaná látka, nesmí být jejím přídavkem ovlivněno pH, musí být snadno oddělitelná od vyloučeného produktu, případně samotného roztoku a její rozpustnost v daném rozpouštědle by se za různých teplot neměla příliš lišit.

Nejčastěji se k vysolování používá síranů, chloridů a citrátů amonných, sodných, draselných nebo vápenatých. Volba nejvhodnější soli je většinou otázkou experimentální zkušenosti. Tato metoda je vhodná k odstranění některých emulzí nebo vyloučení mastných kyselin, zejména však aminokyselin a peptidů.

6.5 Srážení

Vysrážení pevné látky z roztoku je možné provést buď použitím vhodných rozpouštědel (analogie vysolování) nebo změnou pH roztoku. Přidáme-li k roztoku látku v určitém rozpouštědle jiné rozpouštědlo, můžeme docílit vyloučení látky z roztoku. Podmínkou je, aby se přidané rozpouštědlo s původním rozpouštědlem dobře mísilo. Rozpustnost látky, kterou chceme vyloučit, musí být v přidaném rozpouštědle podstatně menší než v původním. Navíc přidané rozpouštědlo nesmí reagovat s vylučovanou látkou ani s původním rozpouštědlem.

Je-li například látka dobře rozpustná v alkoholu, acetonu nebo kyselině octové, je možné ji vysrážet přidáním vody. Stejného efektu lze docílit přidáním petroletheru k roztoku látky rozpuštěné v diethyletheru, ethyl-acetátu, benzenu či chloroformu. Vodné roztoky solí organických kyselin je možné vysrážet alkoholem nebo acetonem, pyridinové roztoky vodou, diethyletherem, případně alkoholem.

Organické kyseliny nebo báze, které jsou nerozpustné ve vodě, se často čistí ve formě svých solí ve vodě rozpustných. Opětovné vyloučení kyseliny nebo báze pak docílíme změnou pH roztoku.

6.6 Krystalizace

6.6.1 Krystalizace jako metoda úpravy surové reakční směsi

Jde o vylučování pevné fáze z roztoku ve formě krystalů. Vzhledem k tomu, že většina reakcí probíhá za zvýšené teploty v nějakém rozpouštědle (v homogenním prostředí), je výhodné po skončení reakce reakční směs ochladit a pokusit se nechat rozpuštěný produkt vykrytalovat. Rozpustnost většiny látek s rostoucí teplotou roste, takže ochlazením dochází většinou k vyloučení pevné fáze z roztoku. Někdy je však nutné určitou část rozpouštědla odpařit, resp. roztok ke krystalizaci zahustit. Teprve potom dojde k vyloučení pevného podílu. Po oddělení kapalně fáze filtrací nebo odsátím je získaný surový produkt připraven k dalšímu čištění.

6.6.2 Krystalizace jako metoda čištění

Krystalizace jakožto proces vylučování pevné fáze z taveniny nebo z roztoku vede zpravidla k přípravě čisté látky v krystalické podobě. Krystalů pak lze využít k identifikaci látky, např. na základě změření teploty tání. Na rozdíl od destilace, kdy není možné oddělit od sebe látky o přibližně stejné teplotě varu, krystalizací je možné rozdělit látky o stejné teplotě 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.

Podstata celé čisticí operace spočívá v rozpuštění znečištěné pevné látky v minimálním objemu vhodného horkého rozpouštědla, případném následném vyčištění získaného roztoku (pomocí přídavku adsorbentu a filtrací roztoku – viz Kap. 6.7) a opětném vyloučení pevné látky z roztoku ochlazením, zahuštěním, případně jiným způsobem. Vyloučená krystalická látka se potom filtruje a promývá. Izolovaná látka se následně vhodným způsobem suší a poté se zjišťuje její čistota. Pokud je to nutné, lze provést další přečištění tzv. *rekrytalizací*.

Krystalizační proces je procesem rovnovážným: částice (ionty, molekuly) jsou v roztoku v rovnováze s těmi, které jsou již vyloučeny v krystalové mřížce. Protože krystalová mřížka je vysoce uspořádaný systém, odlišné molekuly (molekuly nečistoty) jsou z krystalové mřížky vylučovány a vracejí se zpět do roztoku. Proto jsou v krystalové mřížce ponechány pouze molekuly požadované sloučeniny a nečistoty zůstávají v tzv. *matečném roztoku*.

Látka může z roztoku krystalizovat, je-li roztok látkou nasycen. Stačí jen malé porušení rovnováhy v dané soustavě (např. změna teploty) a rozpuštěná látka se začne vylučovat v podobě tuhé krystalické fáze. Pro úspěšnou krystalizaci je zapotřebí nutné, aby se v systému vytvořila *krystalizační centra*. Ke vzniku krystalizačních center dochází za různých podmínek z téměř nasyceného roztoku. Tvorba krystalizačních center je závislá na intenzitě chlazení, rychlosti a způsobu míchání, třením skleněné tyčinky o stěnu nádoby, na teplotě a na vlastnostech látky, příp. také na nečistotách obsažených v roztoku. Úspěšné bývá také zmrazení malé části roztoku a přidání takto připravené tuhé fáze k nasycenému roztoku, ze kterého se má krystalizace provést.

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 krystalizační centra mohla přerůst v makroskopické krystaly, musí k jejich povrchu neustále proudit rozpuštěná látka. V nemíchaném prostředí se toto děje difúzí, mícháním se proces podstatně urychlí.

Pro zdárný výsledek krystalizace má zásadní význam správná volba rozpouštědla. Platí zásada *Similia similibus solvuntur*, tedy látka se nejlépe rozpouští v rozpouštědlech, která jsou jí chemicky nejpříbuznější. V praxi to znamená, že např. pro krystalizaci nepolárních látek jsou vhodná nepolární rozpouštědla a naopak sloučeniny obsahující ve své molekule polární skupiny, jako např. OH, dobře krystalizují z rozpouštědel polárních. Krystalizace je tím úspěšnější, čím více závisí rozpustnost látky na teplotě.

Ideální rozpouštědlo pro krystalizaci dále nesmí s čištěnou látkou chemicky reagovat, musí podstatně lépe rozpouštět čištěnou látku než nečistoty v ní obsažené a čištěná látka by z něho měla dobře krystalizovat. Kromě toho by mělo být z povrchu krystalů snadno odstranitelné, ideálně by jeho teplota varu měla být nižší než je teplota tání čištěné sloučeniny. Přehled rozpouštědel vhodných pro krystalizaci běžných typů sloučenin uvádí následující tabulka.

Uhlovodíky	petrolether, <i>n</i> -pentan, cyklohexan, toluen
Ethery	diethylether, dichlormethan
Halogenidy	dichlormethan
Karboonylové sloučeniny	ethyl-acetát, aceton
Alkoholy, kyseliny	ethanol
Soli	voda

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 ml rozpouštědla a zahřeje se k varu. Jestliže se látka rozpustí a po ochlazení snadno a rychle krystalizuje, je zvolené rozpouštědlo vhodné.

Po výběru vhodného rozpouštědla přistoupíme k přípravě roztoku látky určené k čištění. K přípravě roztoku používáme nejčastěji Erlenmeyerových nebo varných baněk, kádinky se používají zřídka, např. jen při rekrystalizaci z vody. Krystalizovaná látka se vsype do baňky, přidá se nedostatečné množství rozpouštědla a pod zpětným chladičem se směs zahřeje k varu. Za stálého varu a občasného protřepávání se přes zpětný chladič přidá tolik rozpouštědla, aby se za varu krystalizovaná látka právě rozpustila. Dalším malým přídatkem rozpouštědla se připraví horký, ne zcela nasycený roztok, protože práce s roztokem nasyceným je nepříjemná a tento roztok má tendenci krystalizovat při sebemenším ochlazení (například při filtraci).

Připravený roztok bývá často znečištěn mechanickými nečistotami a po syntéze látky bývá 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 - viz Kap. 6.7. Adsorbent se přidává v množství 1 až 2 % na hmotnost čištěné látky. Před přidáním adsorbentu je nutné nechat roztok poněkud vychladnout, protože přidávek adsorbentu do vroucího roztoku může způsobit prudké, nekontrolovatelné vzkypění roztoku. Po přidávku adsorbentu se nechá roztok ještě asi 5 – 10 minut vařit a ještě horký roztok se potom zfiltruje přes skládaný filtr, příp. za využití zařízení pro filtraci za horka.

Horký zfiltrovaný roztok se potom ochladí. Aby byla krystalizace úspěšná, musí se roztok nechat chladnout zvolna. Pouze tak se krystaly tvoří pomalu a může fungovat rovnovážný proces, kterým se odstraňují nečistoty. Pokud roztok chladne rychle, molekuly nečistot se začlení do rychle se tvořící krystalové mřížky. Tento rychlý proces vzniku pevného materiálu z roztoku se blíží procesu *tzv. srážení*, který není totožný s krystalizací. Vhodným kompromisem mezi rychlostí krystalizace a kvalitou krystalů je nechat chladnout

horký roztok na laboratorní teplotu na takové podložce, která neodvádí teplo příliš rychle, například na podložce ze skla nebo korku.

Rychlost krystalizace je obvykle největší přibližně při teplotě o 50 °C nižší, než je teplota tání dané látky a maximum krystalů se tvoří při teplotě asi o 100 °C nižší, než je teplota tání látky. Jakmile se krystaly začnou tvořit, je dobré roztok ochladit v ledové lázni z laboratorní teploty až na 0 °C, čímž dosáhneme maximálního výtěžku krystalizace. Rychlostí chlazení lze ovlivnit velikost získaných krystalů. Pozvolné chlazení je vhodné pro látky mající tendenci krystalizovat v příliš jemných krystalech (látky s větší molekulou), naopak rychlejší ochlazení volíme tehdy, jestliže má látka tendenci krystalizovat v hrubých krystalech (látky s menší molekulou). Prudkým ochlazením roztoku vytvoříme velké množství krystalizačních center, často ještě roztokem mícháme a získáme pak krystaly relativně menší (tzv. *rušená krystalizace*). Snažíme se vždy o to, aby krystaly měly přiměřenou velikost. Toto opatření 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 loup zadrží v jejich dutinách.

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, která se pomalu a řízeně ochlazuje. V některých případech, i přes veškerou péči při výběru rozpouštědla, krystalizují látky špatně. V takových případech se snažíme krystalizaci podnítit mícháním, třením stěn nádoby skleněnou tyčinkou, případně naočkováním roztoku čistými krystaly krystalizované látky. V případě, že se nám nepodařilo nalézt vhodné rozpouštědlo s dostatečným rozdílem rozpustnosti látky za tepla a studena, uchylujeme se při vylučování krystalů k zahušťování roztoku. Přílišné odpaření rozpouštědla není však žádoucí, protože se tím čistící efekt krystalizace snižuje. Roztok připravený za horka podrobíme veškerým nutným úpravám a potom ho zahustíme odpařením rozpouštědla na malý objem. Odpaření rozpouštědla lze provést několika způsoby:

- *Volným odpařením na vzduchu nebo v exsikátoru.* Tento způsob se obvykle používá pro menší množství rozpouštědel s nízkou teplotou varu.
- *Odpařením na kapalinové lázni.* Při postupném odpařování rozpouštědla dochází k vylučování krystalů, které je nutno tyčinkou občas promíchávat, aby došlo k porušení krystalické blány tvořící se na povrchu kapaliny.
- *Oddestilováním rozpouštědla za normálního nebo sníženého tlaku v destilační aparatuře nebo za použití vakuové odparky.* Tento způsob je nejekonomičtější (regenerace rozpouštědla) a nejsprávnější z hlediska bezpečnostního a zdravotního (páry neodpařujeme do ovzduší).

Nedaří-li se krystalizace z jednoho rozpouštědla, je možné pokusit se o krystalizaci ze směsi rozpouštědel. Jedna z možností, jak provést krystalizaci ze směsi rozpouštědel je rozpouštění látky v minimálním objemu horkého rozpouštědla, ve kterém je látka rozpustná dobře, poté provedeme potřebné čistící operace (adsorpce, filtrace) a následně po kapkách

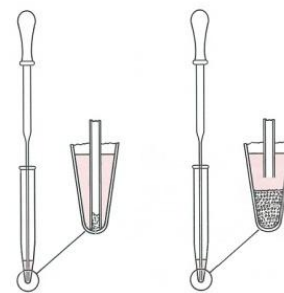
přidáváme druhé z rozpouštědel až do vzniku prvního zákalu. Důležitou podmínkou ovšem je, že toto rozpouštědlo musí být s původním mísitelné. Potom necháme roztok zvolna chladnout. Přídavek přílišného množství srážecího rozpouštědla může však často vést k vyloučení látky v mazlavé nebo olejovité formě.

Jiná možnost je nechat suspendovat pevnou látku v horkém rozpouštědle, které látku rozpouští špatně, a potom po kapkách za současného zahřívání přidávat druhé rozpouštědlo (které látku rozpouští dobře), dokud se pevná látka právě nerozpustí. Typické směsi rozpouštědel, které se obvykle dobře hodí pro krystalizaci, jsou diethylether-petrolether, dichlormethan-petrolether, diethylether-aceton a ethanol-voda. Pokud máme možnost volby, vhodný je takový systém, kde je dobrým rozpouštědlem níže vroucí rozpouštědlo. Krystalizace ze směsi rozpouštědel vede často k vylučování látky v olejovité podobě, proto pokud je to možné, preferujeme krystalizaci z čistého rozpouštědla.

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 krystalizovali. Promývání je vhodné několikrát opakovat. Pokud to charakter látky dovolí, doporučuje se někdy nakonec promytí látky ethanolem, diethyletherem nebo petroletherem, což urychlí sušení překrystalované látky. Promývat za sebou různými rozpouštědly je možné tehdy, jestliže se tato rozpouštědla navzájem mísí.

6.6.3 Krystalizace velmi malých množství látek

Pokud je množství látky, kterou chceme krystalizovat menší než 100 mg, obvyklé techniky krystalizace jsou nevhodné. Pokud krystalizujeme velmi malé množství látky (10 – 100 mg), umístíme ji do malé zkumavky a rozpustíme ji v minimálním objemu horkého rozpouštědla. Filtrace tak malého objemu roztoku obvyklými metodami je však nemožná. Jedna z možností, jak filtraci uskutečnit je znázorněna na obrázku vpravo. Do zúženého konce Pasteurovy pipety vpravíme malinký kousek vaty a potom pomalu nasáváme horký roztok do pipety. Po nasátí veškerého roztoku rychle vatu z konce pipety odstraníme pinzetou a přefiltrovaný roztok vpravíme do čisté, předem zvažené zkumavky, kde necháme roztok volně krystalizovat. Matečný louh odsajeme Pasteurovou pipetou, přitom dáváme pozor, abychom nenasáli také krystalky na dně. Takto získané krystaly promyjeme přímo ve zkumavce tak, že je převrstvíme rozpouštědlem a toto rozpouštědlo opět odsajeme Pasteurovou pipetou. Ještě vlhké krystaly sušíme přímo ve zkumavce tak, že ji umístíme například do exsikátoru s vhodným sušidlem na dně.

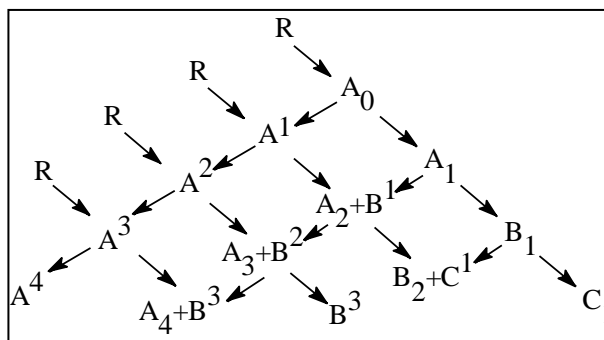


6.6.4 Frakční krystalizace

Při předešlém výkladu o krystalizaci bylo předpokladem, že dochází k oddělení látky od menšího množství nečistoty (případně, že se dělené látky od sebe podstatně liší

rozpustností). Složitější situace nastává, je-li nutno krystalizací oddělit látky, které se jen málo liší rozpustností ve zvoleném rozpouštědle. V tomto případě se používá tzv. *frakční krystalizace*. Tento postup je velmi pracný a je spojen i s velkými ztrátami.

Nejnámější formou frakcionované krystalizace je dělení směsí látek podle trojúhelníkového schématu. V tomto schématu je výchozí substance před krystalizací označena symbolem A_0 , a A^1 , A^2 , A^3 , A^4 jsou krystalizáty, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 jsou matečné louhy a R je čerstvé rozpouštědlo. Krystalizace látky A_0 poskytne krystalizát A^1 a matečný loup A_1 .



Krystalizát A^1 je nutno překrystalovat z čistého rozpouštědla R , čímž vznikne krystalizát A^2 a matečný loup A_2 . Matečný loup A_1 poskytne po zahuštění krystalizát B^1 a matečný loup B_1 . Krystalizát B^1 je pak překrystalován z matečného louhu A_2 (event. zahuštěného), čímž vznikne krystalizát B^2 a matečný loup B_2 . Další postup je patrný ze schématu. V řadě krystalizátů A (tj. na levé vnější straně trojúhelníku) lze dospět dříve či později k jedné složce směsi v čistém stavu. V matečných louzích se hromadí druhá složka, kterou je možno získat rovněž v čistém stavu.

6.7 Adsorpce a její použití

Adsorpce je charakteristickým jevem probíhajícím na fázovém rozhraní a projevuje se zvýšením koncentrace látky v tomto místě. Adsorpce je výsledkem rozdílů v intenzitě sil, kterými na sebe působí částice na fázovém rozhraní. Pevnost adsorpce závisí především na kvalitě povrchu, na chemické povaze a struktuře adsorbované molekuly a na prostředí, ze kterého se adsorpce uskutečňuje. Při adsorpci dojde v systému po určité době k ustavení rovnováhy. Rovnovážné množství adsorbované látky je za dané teploty závislé na tlaku adsorbujícího se plynu, respektive na koncentraci látky adsorbující se z roztoku.

Praktické využití adsorpce spočívá především v odstraňování nežádoucích zbarvení (nejčastěji do žlutého až hnědého odstínu) roztoků látkami, které často vznikají v procesu syntézy a nejsou z hlediska výtěžku žádané látky důležité. Liší-li se nečistoty, nejčastěji polymerního charakteru, od hlavního produktu podstatně svými vlastnostmi, pak bývá jejich selektivní odstranění přidávkem vhodných adsorbentů úspěšné. Adsorbované nečistoty se potom společně s přidaným adsorbentem odstraní filtrací.

Volba adsorbentu je dána především povahou rozpouštědla, ve kterém je čištěná látka rozpuštěná. Jestliže je látka rozpuštěná v polárním rozpouštědle, používá se nepolární adsorbent (aktivní uhlí). V případě nepolárního rozpouštědla se naopak používá polární adsorbent (silikagel nebo oxid hlinitý). Aby nedocházelo k velkým ztrátám čištěné látky, je nutné pracovat s co nejmenším množstvím adsorbentu. Množství přidaného adsorbentu by se mělo pohybovat v rozmezí 1 až 2 % vzhledem ke hmotnosti čištěné látky.

Adsorpce je principem všech chromatografických metod identifikace nebo separace látek a bude o ní pojednáno v samostatných kapitolách.

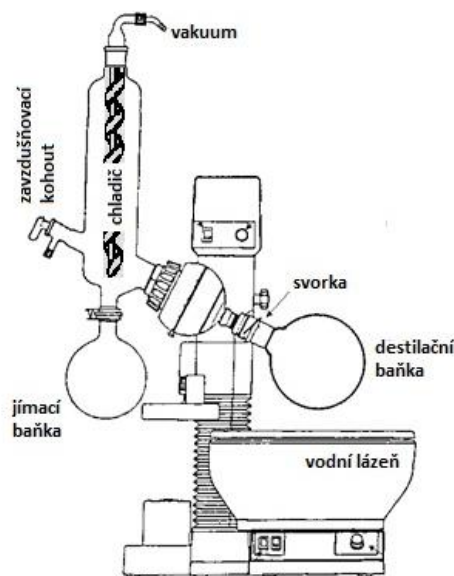
6.8 Zahušťování roztoků, odpařování

Odpařování je dělicí metoda založená na rozdílné těkavosti látek. Je to metoda, kterou získáváme látku z roztoku odpařením rozpouštědla, které je podstatně těkavější než látka v něm rozpuštěná. Nejjednodušší způsob oddělení těkavější složky od méně těkavé je odpaření varem ve vhodné nádobě. Pro většinu organických látek je však tento způsob často nepoužitelný, neboť dochází k degradaci organické látky. Je možné ho použít pouze v případě látek tepelně odolných. Důležitá je také otázka charakteru rozpouštědla, které odpařujeme. Organická rozpouštědla jsou navíc často hořlavá a toxická. Proto se pro odpařování organických rozpouštědel používá ve většině případů vakuových odparek speciálně k tomuto účelu konstruovaných. V případě použití těchto zařízení je odstraněno nebezpečí kontaminace ovzduší, celý proces je šetrnější a rychlejší (vzhledem k použití sníženého tlaku), navíc v případě drahých rozpouštědel je možná jejich regenerace.

Klasické zařízení používané k tomuto účelu je znázorněno na obrázku, obrázek skutečného zařízení je uveden v Příloze 6-2.

Vakuová odparka se skládá z rotující destilační baňky, ze které se odpařuje příslušné rozpouštědlo. Rotace je nutná k zabránění utajeného varu, navíc se při rotaci baňky na jejích stěnách vytváří tenký film odpařovaného roztoku a dochází tak k rychlejšímu odpařování. Další části tvoří pohonná jednotka s těsnicím ložiskem, chladič, ve kterém dochází ke kondenzaci par odpařovaného rozpouštědla, předloha (jímací baňka), do které se jímá zkondenzované rozpouštědlo a zavzdušňovací kohout. Pokud se ke snížení tlaku využívá membránová vývěva spojená s řídicí jednotkou, která umožňuje plynulou regulaci vakua, lze zavzdušnění celé aparatury provést přímo přes řídicí jednotku.

V případě potřeby je možné ponořit baňku, ze které se rozpouštědlo odpařuje do vyhříváné lázně, což vede k urychlení celého procesu. Vzhledem k tomu, že zařízení pracuje za sníženého tlaku, je nutné, aby baňka, ze které odpařujeme, byla s kulatým dnem nebo kapkovitého tvaru a nedocházelo k nerovnoměrnému rozložení tlaku, které by vedlo k nebezpečí imploze vlivem tlaku vnějšího. Z téhož důvodu se **do baňky nikdy nedávají varné kamínky!**



Co se týká vlastní manipulace se zařízením, je nezbytné z důvodu bezpečnosti dodat, že sice během odpařování podtlak udržuje baňku přisátou k zařízení, nicméně je potřeba ji vždy uchytit bezpečnostní spojkou, neboť po zavzdušnění aparatury hrozí její uvolnění do pod ní umístěné, vyhřívané vodní lázně.

Velmi užitečným příslušenstvím rotační vakuové odparky je tzv. *odlučovač kapek* (viz obrázek), který se umísťuje mezi odpařovací baňku a trubici pro odvod par. Zabraňuje jednak kontaminaci vzorku rozpouštědlem zkondenzovaným v trubici pro odvod par po zavzdušnění aparatury a současně funguje jako pojistka proti případnému nasátí suchého vzorku do této trubice při odpařování veškerého rozpouštědla z roztoku (tzv. „dosucha“).



6.9 Destilace

Destilace je separační metoda pro dělení směsí kapalných látek, která je založena na rozdílné těkavosti složek směsi a s tím souvisejícím odlišným složení kapalně a plynné fáze, která z ní vznikla. Destilaci lze použít k čištění kapalin a také k jejich oddělení od netěkavých příměsí.

Kapalina může zčásti přecházet do plynného skupenství i při teplotě nižší, než je její teplota varu. Pokud se toto odpařování děje v uzavřené nádobě, ze které nemohou páry unikat, ustálí se po čase mezi kapalnou a plynnou fází dynamická rovnováha, kdy se vyrovná rychlost odpařování a zpětné kondenzace. Plynná fáze v rovnováze s kapalinou se nazývá nasycená pára a její tlak jako tlak (tenze) nasycené páry. S teplotou tlak nasycené páry roste, a pokud jeho hodnota dosáhne okolního tlaku, dojde k varu kapaliny, tj. k vypařování z celého objemu. Teplota, při níž tlak nasycené páry dosáhne hodnoty okolního tlaku, se nazývá *teplota varu*. Teplota varu je veličina závislá na hodnotě okolního tlaku, s klesající hodnotou okolního tlaku klesá i teplota varu.

Odpařování a kondenzace par látky jsou příkladem fázového přechodu, v tomto případě mezi kapalnou a plynnou fází. Vztah mezi tlakem a teplotou systému, ve kterém jsou v rovnováze dvě fáze jedné látky, popisuje *Clapeyronova rovnice* (a):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m} \quad \text{a)}$$

kde ΔV_m je změna molárního objemu při fázovém přechodu a ΔH entalpie fázového přechodu. Pro odvození závislosti teploty varu kapaliny na tlaku uvažme, že díky velkému rozdílu mezi objemem látky v kapalném a plynném skupenství můžeme molární objem kapalně fáze zanedbat a předpokládat, že změna molárního objemu je rovna molárnímu objemu plynné fáze ($\Delta V_m = V_m$). Pokud předpokládáme ideální chování plynné fáze, můžeme její molární objem získat ze stavové rovnice ideálního plynu, tedy $V_m = RT/p$. Dosazením za V_m a další úpravou pak získáme rovnici *Clausius-Clapeyronovu*, která popisuje závislost tlaku na teplotě

varu (b). V úzkém rozsahu teplot nezávisí ΔH na teplotě, integrací získáme integrovanou podobu Clausius-Clapeyronovy rovnice (c):

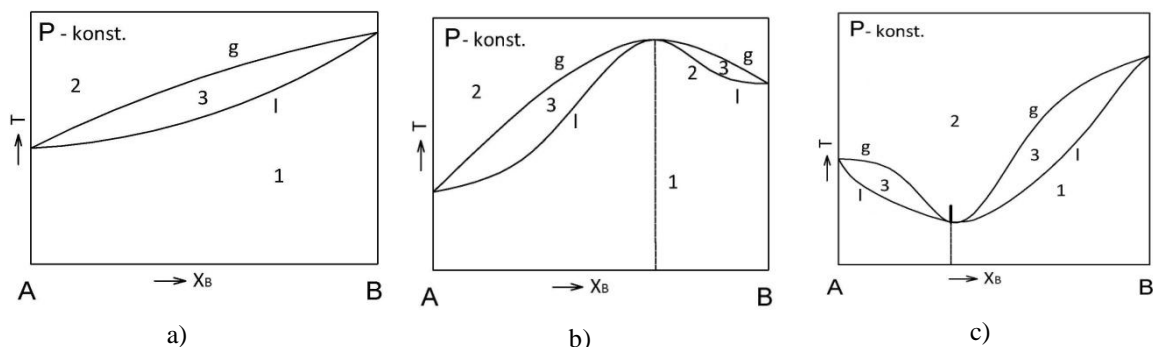
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{b) } \ln(p_2/p_1) = \Delta H/R^*(1/T_2 - 1/T_1) \quad \text{c)}$$

6.9.1 Teoretické základy destilace

Teoretické základy destilace vycházejí z předpokladu, že z hlediska termodynamického jde o soustavu dvou neomezeně mísitelných kapalin. Jedná se tedy o dvousložkovou soustavu se dvěma fázemi, kdy jsou při destilaci v rovnováze dvě fáze (kapalná a plynná), přičemž plynná fáze je tvořena pouze parami složek přítomných ve fázi kapalně (vzduch se zanedbává).

Dvousložková soustava o dvou fázích má podle *Gibbsova zákona fází* ($v = k - f + 2$; v – počet stupňů volnosti, k – počet složek, f – počet fází) dva stupně volnosti. V praxi to tedy znamená, že např. při destilaci za konstantního tlaku, což je nejběžnější případ destilace, nám zbývá pouze jeden stupeň volnosti – tím je složení destilované směsi, závisle se pak mění teplota par. V *ideální soustavě* plynná fáze obsahuje, ve srovnání s kapalnou, vždy relativně více té složky, která je v čistém stavu těkavější.

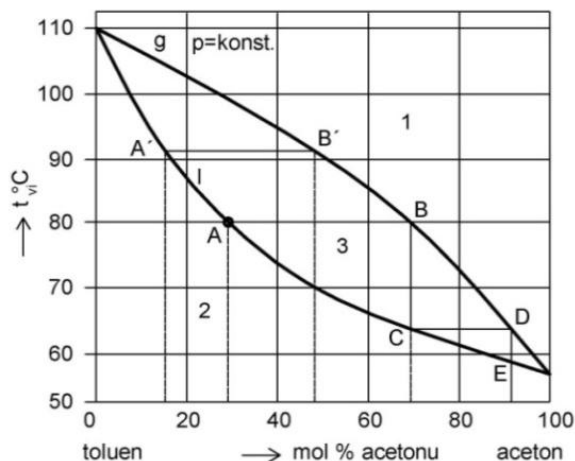
Soustavy reálné. Stejně jako u ideálních soustav liší se i u soustav reálných složení plynné fáze od složení fáze kapalně, s níž je tato kapalná fáze v rovnováze, a ve fázových diagramech reálných soustav najdeme dvě křivky závislosti teploty na složení směsi, a to pro každou fázi, kapalnou (*l*) a plynnou (*g*), které rozdělují plochu diagramu na tři oblasti. Oblast 1 představuje existenci kapalně fáze, oblast 2 plynné fáze a oblast 3 charakterizuje rovnováhu mezi oběma fázemi. U reálných soustav, tvořených dvěma neomezeně mísitelnými kapalinami, je celkový tlak par nad směsnou kapalnou fází buď vyšší nebo nižší, než u soustavy ideální. Odchytky reálných soustav mohou být v některých případech tak velké, že křivky závislosti tlaku par na složení kapalně fáze jeví maximum nebo minimum. Podle charakteru a míry odchytky od ideálního chování dostáváme u reálných soustav v zásadě tři typy izobarických fázových diagramů. Jednoduchý systém je znázorněn na níže uvedeném obrázku (a). Fázové diagramy odpovídající kapalným směsím s maximem (b) nebo minimem (c) teploty varu popisují destilaci tzv. *azeotropické směsi*. Pokud tedy destilujeme kapalinu o složení azeotropické směsi, pak parní fáze má stejné složení. V praxi to tedy znamená, že destilace takové směsi již nevede k separaci složek.



Běžné jsou azeotropické směsi anorganických kyselin s vodou, jejichž složení je dáno maximem na křivce teploty varu; jsou to např. 68% kyselina dusičná, 20,2% kyselina chlorovodíková, apod.

Praktický příklad izobarického fázového diagramu soustavy toluen-aceton za atmosférického tlaku je znázorněn na obrázku vpravo.

Je-li směs toluenu a acetonu odpovídající složením bodu A zahřata při atmosférickém tlaku na 80 °C, začne vřít. Plynná fáze, která ze směsi uniká (a lze ji kondenzovat v chladiči) má složení dané bodem B. Je podstatně bohatší na aceton (níže vroucí složka) než fáze kapalná. Složení zkondenzované parní fáze lze odečíst na ose x.



Odebíráním páry se vroucí kapalná směs obohacuje méně těkavou složkou (toluenem), a teplota varu destilované směsi proto stoupá. Současně však dochází i k obohacování par toluenem. Např. dosáhne-li teplota varu kapalně směsi složení dané bodem A', pak je s ní v rovnováze parní fáze o složení daném bodem B', po kondenzaci této parní fáze pak bychom naměřili vyšší koncentraci toluenu. Po dostatečně dlouhém varu těkavější složka je prakticky oddestilována a v baňce zůstává téměř čistý toluen - ovšem ve zcela nepatrném množství.

Aby bylo možno ze soustavy, jejíž složení je dáno bodem A získat čistý aceton je nutno z plynné fáze nad vroucí směsí odebrat malé množství páry (má složení dané bodem B) a zkondenzovat ji v chladiči. Složení takto získané kapaliny a její teplotou varu je nyní dán bodem C. Pokud je takto získaná kapalná směs znovu uvedena do varu, má její pára složení dané bodem D. Zkondenzováním malého podílu par získáme kapalnou soustavu o složení daném bodem E. Z diagramu vyplývá, že tato kapalná směs je již značně obohacena acetonem. Několikerým dalším opakováním uvedeného postupu (rovnovážnými destilacemi) by bylo možno nakonec dospět k velmi malému množství prakticky čistého acetonu. Tento princip se uplatňuje při *rektifikaci*, kterou bychom mohli tedy chápat jako opakovaně provedenou jednoduchou destilaci v jednom a tomtéž destilačním zařízení.

V praxi se používá také tzv. *frakcionovaná destilace*. Pro vysvětlení lze použít výše uvedeného obrázku. Při tomto postupu se uvede směs, jejíž složení je dáno pozicí bodu A, k varu a vznikající páry se jímají tak dlouho, dokud teplota varu soustavy nedosáhne určité hodnoty, např. 92 °C (bod A'). Výsledný kondenzát bude mít složení odpovídající bodu ležícímu asi uprostřed mezi body B a B'. S výsledným kondenzátem, který se nazývá frakcí, lze celý postup opakovat a získat tak soustavu s obsahem acetonu o něco nižším než odpovídá bodu E. Několikerým opakováním tohoto postupu lze získat frakci, kterou lze s požadovanou přesností považovat za čistý aceton. Je jasné, že čím vyšší jsou požadavky na čistotu oddělované složky, tím menší je její výtěžek.

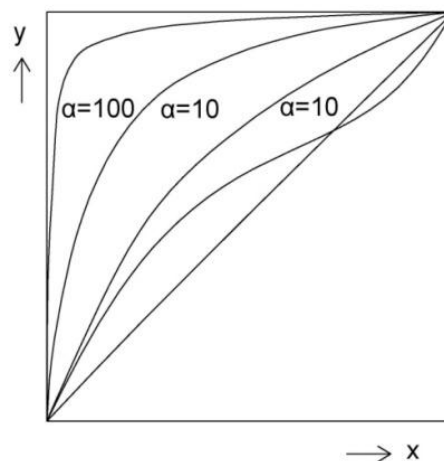
- Je nutno si uvědomit, že azeotropické směsi mají pro danou soustavu konstantní složení, ovšem pouze při konstantním tlaku. Změní-li se vnější tlak, probíhá-li například destilace za sníženého tlaku, změní se také složení azeotropické směsi. Při určité hodnotě tlaku může dokonce azeotrop zcela zmizet a látky je možno za tohoto tlaku destilací rozdělit. V tom lze vidět důkaz, že azeotropické směsi nejsou sloučeninami, jak bylo kdysi mylně předpokládáno. Jejich složení ostatně většinou neodpovídá jednoduchým stechiometrickým poměrům, jaké bychom očekávali u sloučenin.
- Z azeotropické směsi s minimem teploty varu oddělit některou ze složek v čistém stavu nelze žádným z popsaných destilačních postupů. K oddělení složek je pak nutno použít jiných postupů, např. chemických. Známým příkladem azeotropu s minimem teploty varu je směs vody s ethanolem, která obsahuje 96 % ethanolu. Při přípravě absolutního ethanolu se voda obsažená v soustavě musí vázat chemicky, např. bezvodým síranem měďnatým.

Z praktického hlediska je vhodné definovat veličinu, která by charakterizovala oddělitelnost dvou kapalin. Tato veličina se nazývá **relativní těkavost** α a je dána poměrem tlaků nasycených par čistých složek za teploty, při níž se destilace provádí. Ukazuje na stupeň obohacení.

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0}$$

Aby číselná hodnota tohoto zlomku byla větší než 1, dává se do čitatele zlomku hodnota tlaku nasycené páry těkavější, tj. níževroucí složky.

Při posuzování možnosti destilace se velmi často používá grafických metod. Velmi platné služby prokazuje např. diagram znázorňující rovnovážné stavy parní i kapalně fáze při různých koncentracích složek (vyjádřených obyčejně molárními zlomky) binární směsi. Křivek tohoto typu se využívá též při grafické metodě výpočtu teoretických pater kolon, viz dále.



Čím více se liší teploty varu složek binární směsi (blížíci se chováním ideálnímu roztoku) a čím je tedy hodnota α větší, tím má křivka vypuklejší tvar. Naopak při nízkých hodnotách α se křivka svým tvarem stále více podobá diagonále. V případě tvorby azeotropních směsí křivka rovnovážných stavů protíná diagonálu. Její průsečík s diagonálou pak udává složení azeotropní směsi. V tomto případě je totiž $x = y$, což značí, že plynná i kapalná fáze mají stejné složení.

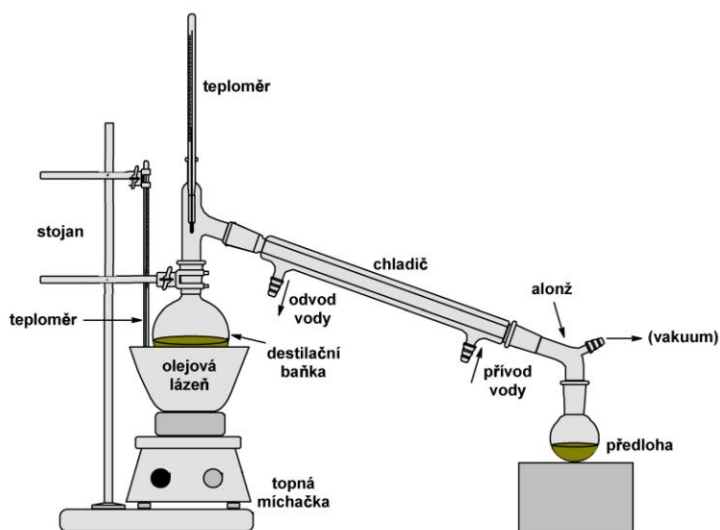
6.9.2 Obecná pravidla pro destilaci

Pro úspěšné provedení destilace je nutné dodržovat některá obecně platná pravidla:

- Baňka, ze které začínáme destilovat, má být naplněna maximálně do dvou třetin svého objemu. Jestliže je naplněna více, dochází k přestříkování kapalné fáze do chladiče, je-li naplněna méně, působí horní část baňky jako zpětný chladič.
- Snažíme se, aby nedošlo přehřátím destilované kapaliny, k tzv. *utajenému varu* (nekontrolovatelné vzkypění kapaliny) a aby kapalina pravidelně vřela. Toho lze dosáhnout při destilaci za atmosférického tlaku vložением varných kamínků (malé střípky porcelánu nebo kameniny) do destilované kapaliny. Každý varný kamínek můžeme použít pouze jednou, neboť po ochlazení se jeho póry nasatí kapalinou a ztrácí účinnost. Při vakuové destilaci lze utajenému varu zabránit mícháním destilované kapaliny nebo zaváděním proudu vzduchu nebo inertního plynu kapilárou do destilační baňky, která sahá téměř ke dnu baňky.
- K chlazení par používáme pro kapaliny s teplotou varu do 180 °C vodní chladiče, pro kapaliny s vyšší teplotou varu používáme chladičů vzdušných. V případě nutnosti lze za vzdušný chladič zařadit i klasický vodní sestupný chladič.
- Teploměr, kterým měříme teplotu varu destilované kapaliny, umístíme tak, aby rezervoárek s náplní teploměru byl o něco níže, než je otvor pro odvod par do chladiče (tedy aby páry odcházející do chladiče omývaly teploměr).
- Druh chladiče volíme tak, aby svou kapacitou stačil na kondenzaci par a zbytečně se nezahlcoval.
- Destilaci zásadně neprovádíme až do úplného odpaření destilované kapaliny, vždy ponecháváme malé množství destilované kapaliny jako destilační zbytek.
- Zvláštní opatrnosti je třeba dbát při destilaci etherů, v nichž se mohou vyskytovat explozivní peroxidy a které se při zmenšování objemu destilované kapaliny zakoncentrovávají. Nebezpečí výbuchu lze předejít např. i tak, že před koncem destilace se do destilační baňky přidá čerstvá porce etheru (nebo etherového roztoku látky).
- Při zahřívání destilační baňky prostřednictvím lázně, je nutné do lázně vložit teploměr a dbát na to, aby lázeň měla teplotu asi o 20 až 30 °C vyšší, než je teplota varu destilované kapaliny.
- Zahřívání je třeba provádět rovnoměrně a pomalu.
- Pokud potřebuje stanovit výtěžek separace, předlohu před samotnou destilací zvážíme.
- Pokles teploty na teploměru v průběhu destilace, v případě, že baňka je stále zahřívána, indikuje, že se připravuje destilace výše vroucí složky.
- Spoje jednotlivých dílů aparatury musí být těsné.
- Při destilaci dbáme bezpečnostních předpisů a nevzdalujeme se od aparatury.

6.9.3 Prostá destilace

Při tomto druhu destilace je destilovaná kapalina dodáním tepla převedena v páru, která pak v oddělené části přístroje opět kondenzuje. V tomto případě lze dosáhnout úplného oddělení složek jen tehdy, je-li rozdíl v jejich teplotách varu asi 150 °C a více. Aparatura pro tento typ destilace (viz obrázek a Příloha 6-3) se skládá z tzv. *destilační (frakční) baňky*, sestupného chladiče (přívod chladicí vody je ve spodní části chladiče) a předlohy určené k jímání destilátu. Často se k destilaci používá destilačních mostů, což jsou zařízení, ve kterých jsou některé z dříve uvedených částí pevně spojeny (stavením do jednoho kusu). Jejich výhoda spočívá především ve snadné manipulaci při kompletaci aparatury.



Destilační baňku je třeba zahřívát tak, aby destilace probíhala pozvolna. Při rychlé destilaci je v baňce vyšší tlak a odečtená teplota neodpovídá teplotě varu za atmosférického tlaku. Při destilaci čisté látky je teplota varu po celou dobu konstantní, nejvyšší ke konci, kdy se páry poněkud přehřívají na stěnách destilační baňky, stoupá teplota o 1–2 °C. Vzrůst teploty během destilace svědčí o tom, že přechází směs látek.

Destilaci je třeba zahřívát tak, aby destilace probíhala pozvolna. Při rychlé destilaci je v baňce vyšší tlak a odečtená teplota neodpovídá teplotě varu za atmosférického tlaku. Při destilaci čisté látky je teplota varu po celou dobu konstantní, nejvyšší ke konci, kdy se páry poněkud přehřívají na stěnách destilační baňky, stoupá teplota o 1–2 °C. Vzrůst teploty během destilace svědčí o tom, že přechází směs látek.

Jsou-li teploty varu jednotlivých složek bližší než 150 °C, je dobré provádět *frakcionovanou destilaci*. Je-li rozdíl v teplotách varu menší než 80 °C, je nutné provádět frakcionovanou destilaci na koloně (tzv. *rektifikaci*).

6.9.4 Frakcionovaná destilace

V tomto provedení destilace rozdělujeme přecházející destilát na několik frakcí (podílů), nejlépe na tři: přední podíl, hlavní podíl a destilační zbytek. Každá z frakcí je vlastně destilát, destilující v určitém teplotním rozmezí. Jednotlivé podíly pak znovu destilujeme na několik frakcí.

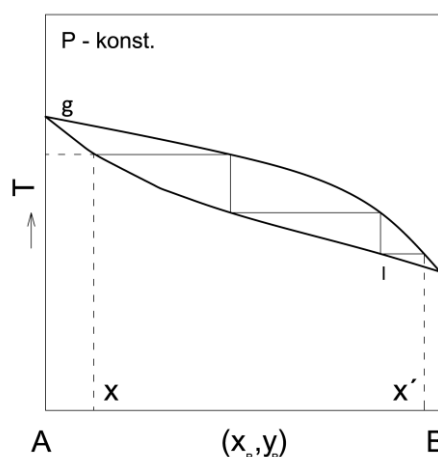
Čistotu jednotlivých frakcí lze posuzovat kromě měření teploty varu, rovněž využitím jiných metod, jako například měřením indexu lomu, případně prostřednictvím plynové chromatografie. Frakční destilace je způsob značně pracný, který poskytuje malé výtěžky, a proto dáváme přednost dělení směsi rektifikací.

6.9.5 Rektifikace

Destilační aparatura pro rektifikaci sestává ze tří základních částí: destilační baňky, kolony a hlavy kolony. Destilační kolona je zařízení, jehož úkolem je zprostředkovat co

nejlepší styk kapalně a plynné fáze. V destilační koloně se proti sobě pohybuje kapalina a pára (pára nahoru a kapalina dolů). Obě fáze jsou neustále ve vzájemném kontaktu a při průchodu par kolonou dochází ve vyšších patrech kolony k obohacování parní fáze o těkavější složku. V destilační koloně se opakovaně ustaluje rovnováha mezi sestupující kapalinou a stoupající plynnou fází, děje probíhající v koloně se tak do značné míry podobají opakované prosté destilaci. Jak vyplývá ze stavového diagramu izobarického diagramu binární směsi, bude stupeň obohacení par těkavější složkou přímo úměrný počtu rovnováh, které se v koloně ustaví, v praxi jde tedy o délku kolony.

Účinnost kolony lze charakterizovat a kvantifikovat pomocí pomyslného dělicího stupně, tzv. *teoretického patra*, což je myšlená část kolony, která způsobí obohacení kondenzátu vroucí složkou na koncentraci odpovídající termodynamické rovnováze kapalně a plynné fáze. Čím více teoretických pater kolona má, tím je účinnější při dělení látek. Patra kolony můžeme zakreslit pro názornost do diagramu udávajícího závislost složení plynné fáze na složení kapalně fáze – viz obrázek vpravo, každý stupeň mezi křivkami (g) a (l) představuje jedno teoretické patro.



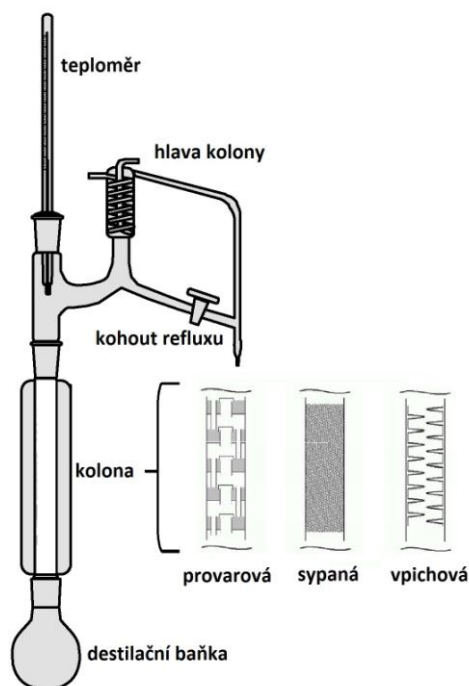
Pro správnou dělicí funkci kolony je nutné, aby se část z celkově odpařeného množství kapaliny (C) vracela zpět a tvořila zpětný tok, tzv. *reflux* (R), proto je možno po zkondenzování par odebrat jako destilát (D) je část par. Platí vztah $C = R + D$.

Velmi důležitým faktorem ovlivňujícím účinnost dělení je *refluxní poměr*, což je podíl zpětného toku objemových jednotkách k počtu objemových jednotek odebraného destilátu (R/D). Největší účinnost kolony je při úplném zpětném toku, tedy tehdy, jestliže se žádný destilát neodebírání.

Z praktického hlediska je důležitá *prostupnost kolony*, tedy maximální objem destilované kapaliny, který může kolonou projít za jednotku času bez toho, aby došlo ke snížení separační účinnosti kolony. V průběhu destilace na vnitřních stěnách kolony a povrchu její náplně ulpívá část flegmatu, která v koloně po skončení destilace zůstane. Objem této kapaliny se označuje jako *zádrž kolony*. Obvykle se s rostoucí velikostí povrchu kolony zvětšuje její dělicí účinnost i zádrž.

Jsou známy dva způsoby destilace na koloně – nepřetržitý (kontinuální) a přetržitý (diskontinuální), častěji nazývaný destilace z jedné várky.

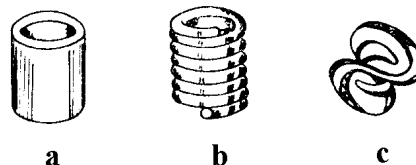
Při prvním způsobu se směs látek určených k destilaci trvale vpouští na vhodném místě do kolony (nejčastěji blízko středu). Niževroucí složka se odebrá jako destilát z hlavy kolony (viz dále), kdežto výše vroucí složka se odděluje z frakční baňky. Rychlost přívodu destilované látky se musí rovnat součtu objemů destilátů odebíraných z hlavy a baňky kolony. Z uvedeného plyne, že na jediné aparatuře lze tímto způsobem uvažovanou směs dělit jen na dvě frakce.



V laboratorní praxi se mnohem častěji uplatňuje druhý (várkový) způsob destilace na koloně. Při tomto provedení se určité množství vzorku oddestiluje z baňky a z hlavy kolony se odebírá libovolný počet frakcí postupně podle zvyšujícího se teplotu varu.

Pro běžnou laboratorní praxi se nejčastěji používají *kolony se stékajícím filmem* – viz obrázek vlevo a Příloha 6-4. V těchto kolonách dochází k plynulému styku stékající vrstvy flegmatu se stoupající parou. Aby se doba styku par a kondenzátu prodloužila, lze trubici kolony tvarovat (kolony spirální, vpichové) nebo kolonu vhodným způsobem naplnit.

Jako náplně kolon se nejčastěji používají Raschigovy kroužky (a), spirálky (b) nebo porcelánová sedélka (c). Náplň kolony může být pravidelně uspořádána nebo volně nasypána. Počet teoretických pater popsaných laboratorních destilačních kolon se obvykle pohybuje v rozmezí od jednotek po několik desítek.

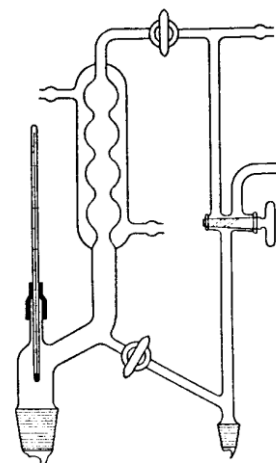


Při práci na *patrové (provarové) koloně* dochází ke styku par a kondenzátu jen na jednotlivých patrech, neboť tam přicházejí páry i flegma odděleně.

Kolona rotační. V těchto kolonách je styk par a flegmatu doprovázen tím, že obě fáze jsou přiváděny do intenzivního styku rychlým otáčením zpravidla vnitřní výplně kolony. Rotační kolony jsou charakteristické vysokým počtem teoretických pater, s pomocí těchto kolon lze dělit kapaliny lišící teplotou varu jen o jednotky °C.

Optimální výkonnosti se na koloně dosahuje při práci v adiabatických podmínkách. Je proto nutné omezit na nejnižší možnou míru veškeré ztráty tepla. Nejdokonalejší tepelné izolace lze dosáhnout evakuovaným pláštěm kolony. I při dokonalé evakuaci nastává ještě prostup tepla zářením. Tomu lze do značné míry zabránit postříbřením vnitřních stěn pláště nebo vložením leštěné hliníkové fólie.

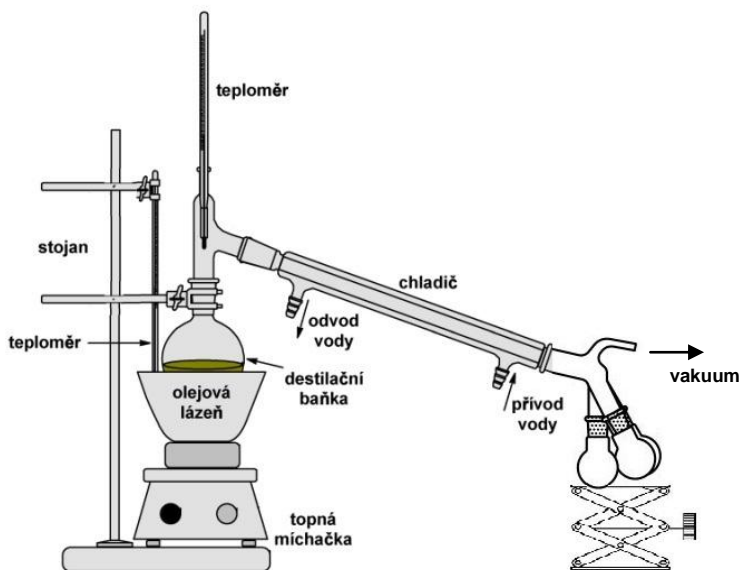
Hlava kolony (obrázek vpravo) je součástí rektifikační aparatury a slouží ke kondenzaci par vycházejících z destilační kolony a k rozdělení kondenzátu na flegma a destilát. Pokud je v ní kondenzována jen část par a vzniklý kondenzát je vrácen všechn do kolony – nazývá se toto zařízení hlavou kolony s částečnou



kondenzací – neboli deflegmátor. Zbývající část par, která projde hlavou, kondenzuje teprve v chladiči a je jímána jako destilát. V hlavě s úplnou kondenzací (zkondenzují zde všechny páry), je kondenzát vhodným zařízením rozdělován na flegma a destilát. Tento druhý typ je pro jednodušší manipulaci používán mnohem častěji.

6.9.6 Destilace za sníženého tlaku

Látky, které se při teplotě varu, případně ještě před jeho dosažením, termicky rozkládají nebo podléhají jiné nežádoucí chemické přeměně, nebo takové, které mají za normálního tlaku teplotu varu vyšší než 150 °C, se destilují za sníženého tlaku (vakuově). Při této destilaci se využívá skutečnosti, že var kapaliny nastává při vyrovnání tlaku nasycené páry kapaliny a okolním tlakem. Snížení tlaku nad kapalinou tedy nutně vede i ke snížení její teploty varu.

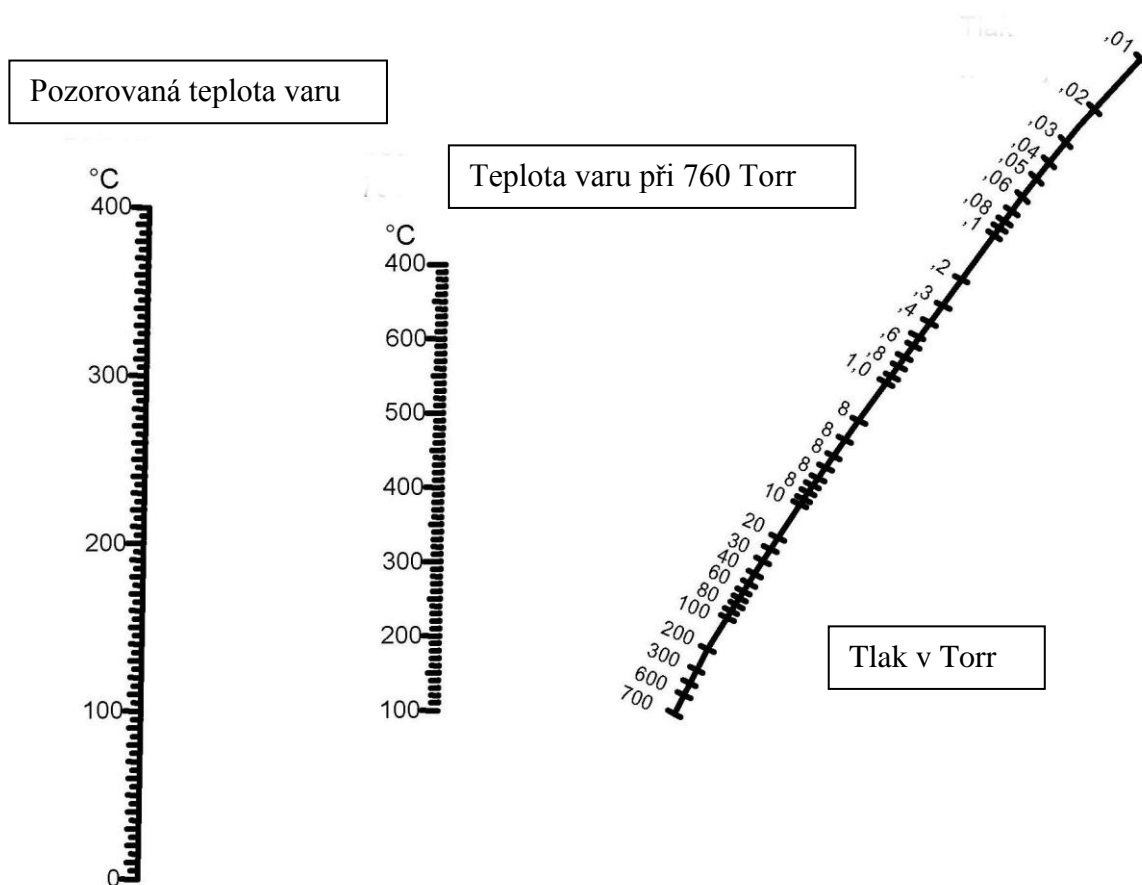


Pro destilaci za sníženého tlaku používáme zásadně baněk s kulatým dnem (nebo baněk speciálně tvarovaných), aby nedošlo k implozi v důsledku působení vnějšího tlaku. Všechny zábrusy vhodné pro zlepšení těsnosti aparatury namazat kvalitním silikonovým zábrusovým tukem určeným pro práci s vysokým vakuem, případně použít teflonové manžety. Všechny části skleněné aparatury je třeba před použitím pečlivě prohlédnout a poškozené vyřadit, aby při připojení ke zdroji vakuu nedošlo k implozi. Při práci s vakuovými aparaturami je třeba zvláště pečlivě chránit oči. Rovněž je doporučeno ještě před naplněním destilační baňky destilovanou látkou ověřit těsnost aparatury připojením zdroje vakuu. Destilační baňka se obvykle zahřívá topným hnízdem s regulací výkonu nebo na olejové lázni, jejíž teplota je sledována a regulována pomocí teploměru nebo teplotního čidla. Příklad laboratorního uspořádání pro vakuovou destilaci je na obrázku vpravo, skutečná aparatura je znázorněna v Příloze 6-5.

Při vakuové destilaci je větší možnost vzniku utajeného varu než při destilaci za tlaku atmosférického. Utajenému varu během vakuové destilace lze zabránit například zaváděním mírného proudu vzduchu pomocí kapiláry, která sahá až téměř ke dnu destilační baňky. V případě, že by hrozila oxidace destilované látky, lze kapiláru připojit na zdroj dusíku nebo jiného inertního plynu. Další možností je míchání destilované kapaliny pomocí elektromagnetické míchačky a magnetického míchadla (nesmí být skleněné) vloženého do destilační baňky. Vlastní destilační aparatura je připojena silnostěnnými vakuovými hadicemi

ke zdroji vakua. Je vhodné také mezi aparaturu a zdroj vakua zapojit manometr, který nám umožní sledovat tlak během destilace.

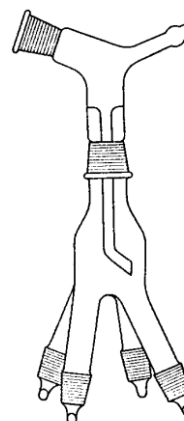
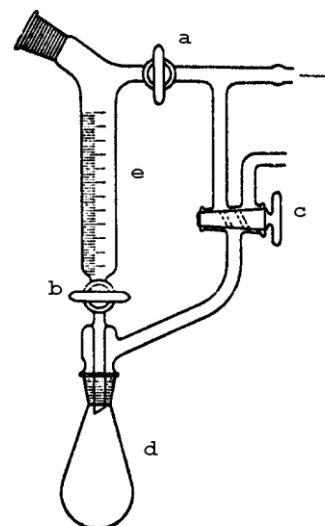
Pro orientační přepočet teploty varu je možné využít nomogramu znázorněného níže. Na tomto nomogramu nalezneme na stupnici teplot varu hodnotu teploty varu naší destilované látky při 760 mm Hg (Torr) a pravítkem spojíme s hodnotou tlaku, při kterém hodláme destilovat. Spojnice obou bodů prodloužená směrem ke stupnici pozorovaných teplot varu na této stupnici potom vytne předpokládanou teplotu varu destilované látky za daného tlaku. Pro přesnější přepočet teploty varu destilované látky za daného tlaku je možné využít integrované formy Clausius-Clapeyronovy rovnice.



Při použití vodní vývěvy je potřeba mezi tuto vývěvu a destilační aparaturu zařadit pojistnou nádobu, aby se zabránilo vniknutí vody do aparatury při snížení tlaku ve vodovodním rozvodu, což se stává nejčastěji při uzavření přívodu vody do vodní vývěvy a existenci vakua v aparatuře. Při použití olejové vývěvy je nutno mezi ni a destilační aparaturu zařadit vymrazovačku chlazenou tuhým CO_2 ve vhodném nemrznoucím rozpouštědle nebo kapalným dusíkem, aby se zabránilo vniknutí par destilované látky (případně korozivních plynů rozpuštěných v destilované soustavě) do vývěvy. Pokud používáme k chlazení kapalným dusíkem, je třeba dbát, aby nedošlo k prosávání vzduchu přes chlazenou neevakuovanou vymrazovačku. Může zde totiž dojít ke z kondenzování kyslíku a k jeho následné explozivní reakci s organickými látkami již přítomnými ve vymrazovačce.

Pozn: Při použití vodní vývěvy nebo rotační olejové vývěvy je potřeba před vypnutím vývěvy aparaturu nejdříve zavzdušnit.

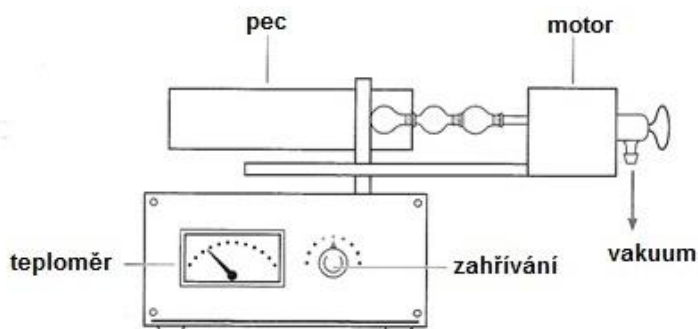
Aby bylo možno jímat větší počet frakcí bez přerušení vakua a tím i destilace, používá se různých zařízení. Po práci s velkými objemy kapalin nebo v případě, že chceme jímat velký počet frakcí, můžeme využít *Anschützovy-Thieleho alonže* (obrázek vpravo). Při destilaci je otevřen kohout (a); trojcestný kohout (c) je natočen tak, aby spojoval jímadlo (d) s vakuem. Destilát při tom stéká při otevřeném kohoutu (b) přímo do jímadla (d) nebo jej lze při uzavření kohoutu (b) odměřovat v kalibrované části alonže (e) a teprve po nadevilování požadovaného objemu vypustit do jímadla. Při výměně jímadel se nejprve uzavře kohout (b), otočením kohoutu (c) o 180 ° se vpustí vzduch do jímadla, které pak lze odpojit. Po připojení prázdného jímadla je možno na okamžik uzavřít kohout a, aby se zamezil pokles vakua v aparatuře během evakuování jímadla, které lze provést jeho spojením s vakuovým vedením opětovným otočením kohoutu (c) o 180 °.



Pro práci s menšími objemy a menším počtem frakcí je vhodné tzv. *vemínko*, což je upravená alonž, která umožňuje otočením měnit jímadlo, do kterého odchází destilát z chladiče. Počet frakcí, které lze tímto zařízením jímat je omezen počtem vývodů alonže. Jednotlivé vývody alonže se opatří jímadly velikosti přiměřené očekávanému objemu jednotlivých frakcí. Jako jímadla se používají kulaté nebo srdcovité zábrusové baničky. Zábrus, kterým je vemínko připojeno k alonži, musí být dobře namazán, aby bylo možné jeho otáčení i za vakua.

Pro vakuové destilace malých objemů (50 mg až 2 g) za sníženého tlaku lze využít destilační aparát pro destilaci z baňky do baňky (*Kugelrohr*, z německého Kugel – koule, Rohr – trubka). Destilační aparát ukazuje následující obrázek.

Část aparatury, kde probíhá vlastní destilace, je tvořena destilační baňkou a jednou nebo více předlohami (v podstatě se jedná o rozšířené trubice), které jsou vzájemně propojeny. Série těchto dílů je přes krajní předlohu souose připojena k horizontální trubici aparátu, která během destilace rotuje a brání tak utajenému varu kapaliny. Skrze trubici lze destilační aparaturu také evakuovat.

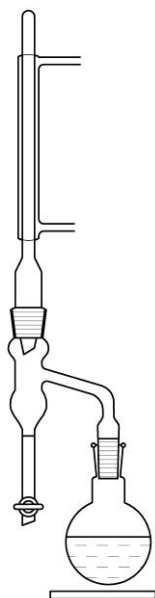


Krajní z baniček, která slouží jako destilační, je zasunuta do pece, jejíž teplotu lze regulovat. Páry kapaliny odcházející z destilační baňky kondenzují na stěnách předlohy, u níže vroucích látek je proto třeba tento díl z vnějšku chladit, např. suchým ledem. Kapalínu, která zkondenzovala v předloze, lze jednoduše redestilovat hlubším zasunutím soustavy baněk do pece a zachycením par v následující předloze.

6.9.7 Azeotropní destilace

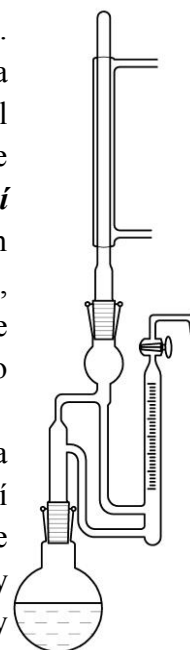
Existence azeotropních směsí často komplikuje separaci směsí látek pomocí destilace. K jejich dělení pak musíme volit jiné, často náročnější metody. Na druhé straně ovšem existence azeotropních směsí umožňuje poměrně snadné oddělení některé složky ze směsi.

Máme-li směs dvou či více různých složek a přidáme-li k této směsi látku tvořící s některou složkou této směsi azeotropní roztok s minimem teploty varu, je možné tuto složku ve formě azeotropu ze směsi velmi pohodlně vydestilovat.



Této operaci říkáme **azeotropní destilace**. V praxi má tato metoda nejčastější použití při odstraňování vody z některých rozpouštědel nebo z reakčních směsí, za účelem posunutí rovnováhy reakce žádoucím směrem. Používají se přitom speciální **azeotropní nástavce**. Tyto se nasazují na hrdlo baňky a uzavírají se zpětným chladičem. Mohou být dvojího druhu. První se používá v případě, že rozpouštědlo sloužící k odstranění vody ve formě azeotropu je lehčí než voda (benzen, toluen), druhý se používá v případě, že toto rozpouštědlo je těžší než voda (chloroform, chlorid uhličitý).

Na obrázku vlevo je aparatura s nástavcem pro rozpouštědla lehčí než voda. Při zahřívání baňky bude destilovat azeotropní roztok, který zkondenzuje ve zpětném chladiči. Kondenzát se bude hromadit v bočním raménku nástavce a rozdělí se na dvě vrstvy s tím, že voda bude tvořit spodní vrstvu a je možné ji podle potřeby odpouštět kohoutem. Rozpouštědlo tvořící horní vrstvu se po naplnění bočního raménka vrací zpět do baňky. Relativně malé množství rozpouštědla tedy stačí k odstranění libovolného množství vody. Nástavec v aparatuře na obrázku vpravo funguje analogickým způsobem, pouze s tím rozdílem, že vodu odpouštíme kohoutem v horní části nástavce.



6.9.8 Destilace s vodní parou

Touto metodou lze, podobně jako při destilaci za sníženého tlaku, destilovat látky málo těkavé za teploty, která je nižší než jejich teplota varu. Této metody separace se využívá tehdy, když destilovaná látka má vysokou teplotu varu a hrozí, že při běžné destilaci by mohlo dojít k jejímu rozkladu. Podmínkou pro použití destilace s vodní parou však je, aby destilovaná látka byla nemísitelná s vodou a aby s vodou během destilace nereagovala.

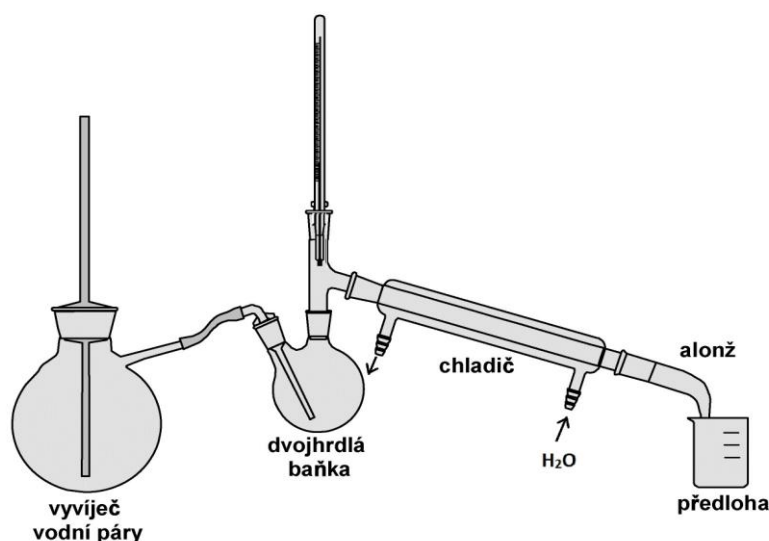
Destilace s vodní parou nachází stále velké využití především při dělení směsí organických látek, například při izolaci esenciálních olejů z částí rostlin.

Princip destilace látek s vodní parou, kdy se dvě složky vzájemně nemísí, je založen na platnosti Daltonova zákona. Podle tohoto zákona platí, že v soustavě dvou či více složek bude při dané teplotě mít každá z těchto složek takový parciální tlak, jako kdyby se ve směsi nacházela sama. Celkový tlak směsi je potom obecně dán součtem parciálních tlaků jednotlivých složek ve směsi. Pro směs obsahující separovanou komponentu A a vodu platí vztah: $p = p_A + p_B$, kde p je celkový tlak, p_A a p_B jsou pak parciální tlaky komponenty A a B (v našem případě je jednou z komponent voda). Poněvadž komponenta A bývá vysokovroucí látkou, a má proto vysokou tenzi par, je tedy zřejmé, že voda přispívá k celkovému tlaku par významnou měrou. Destilovaná směs začne vřít, když se tenze par p vyrovná tlaku okolnímu, což je při teplotě podstatně nižší, než je teplota varu čisté komponenty A.

Voda je tedy velice výhodné činidlo na operace tohoto typu, protože:

- s většinou organických látek se nemísí
- díky své malé molární hmotnosti, oproti většině organických látek, je množství vodní páry nutné k predestilování určitého množství organické látky relativně malé a i při nízkých parciálních tlacích organických látek lze destilací s vodní parou získat poměrně vysoké výtěžky
- z destilátu, který je v důsledku nemísitelnosti kapalin heterogenní směsí, lze organickou složku oddělit např. pomocí dělicí nálevky nebo použít nějakou sušicí metodu.

Vlastní zařízení pro destilaci s vodní parou je znázorněno obrázkem vpravo. Je složeno z vyvíječe vodní páry, trubice, kterou se přivádí pára do destilační baňky, z vlastní destilační baňky, sestupného chladiče, alonže a předlohy.



6.10 Extrakce

Extrakce je metoda užívaná v preparativní chemii k izolaci látky z pevné (nebo kapalné) fáze, při které se tato látka zpravidla převede do kapalné fáze obecně nebo do jiné kapalné fáze. Takto látkou obohacená kapalná fáze se pak vhodným způsobem oddělí od fáze původní a žádaná látka se z ní následně separuje.

Je-li látka rozpuštěná ve dvou navzájem nemísitelných rozpouštědlech, které jsou ve vzájemném kontaktu, pak je poměr koncentrací rozpuštěné látky za rovnováhy v jednotlivých rozpouštědlech za dané teploty konstantní. Tato konstanta se nazývá Nernstův rozdělovací koeficient k , je vyjádřena vztahem $k = c_B / c_A$, kde c_B = koncentrace látky v rozpouštědle B, c_A = koncentrace látky v rozpouštědle A.

Rovnice v tomto jednoduchém tvaru (lineární závislost) platí dobře pro zředěné roztoky a za předpokladu, že chemická podoba extrahované látky je v obou fázích stejná. Pro roztoky koncentrovanější není závislost lineární a odchyluje se ve prospěch jedné či druhé fáze.

Značný vliv na rozdělovací koeficient má struktura látky. Obecně lze říci, že látky obsahující hydrofobní skupiny (dlouhé alifatické řetězce nebo aromatická jádra) budou více rozpustné v nepolárních rozpouštědlech, naopak látky obsahující hydrofilní skupiny (-OH, -COOH, -SO₃H) budou lépe rozpustné v rozpouštědlech polárních.

Extrakci z kapaliny do kapaliny lze s úspěchem použít tehdy, když:

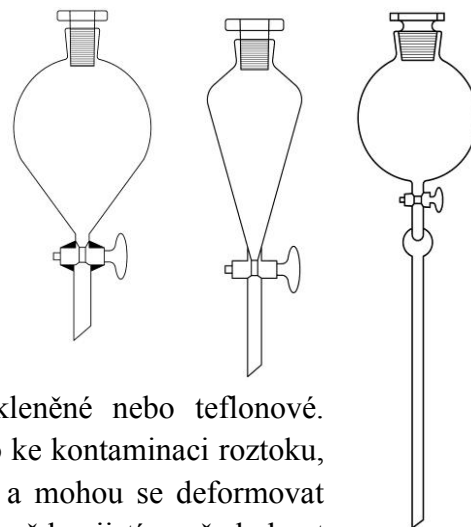
- mísitelnost obou kapalin bude minimální
- obě kapaliny budou rozpouštět látku, kterou chceme izolovat, jedna z nich však lépe
- kapaliny nesmí s extrahovanou látkou reagovat (až na výjimky acidobazických reakcí)
- rozpouštědlo, do kterého se extrahuje za účelem izolace látky, musí mít poměrně nízkou teplotu varu, aby se dalo od extrahované látky snadno odstranit odpařením.

Nejčastěji používaná rozpouštědla na extrakci jsou diethylether, chloroform, tetrachlormethan, benzen, resp. toluen a alifatické uhlovodíky.

Někdy se k extrakci používají rozpouštědla, která chemicky interagují s extrahovanou látkou. Například vodné roztoky hydroxidu sodného, uhličitanu sodného nebo hydrogenuhličitanu sodného se používají k oddělování látek kyselých reagujících z organického rozpouštědla. Organické látky tím převedeme na soli, které jsou dobře rozpustné ve vodě a přechází do vodné vrstvy.

6.10.1 Extrakce z kapaliny do kapaliny

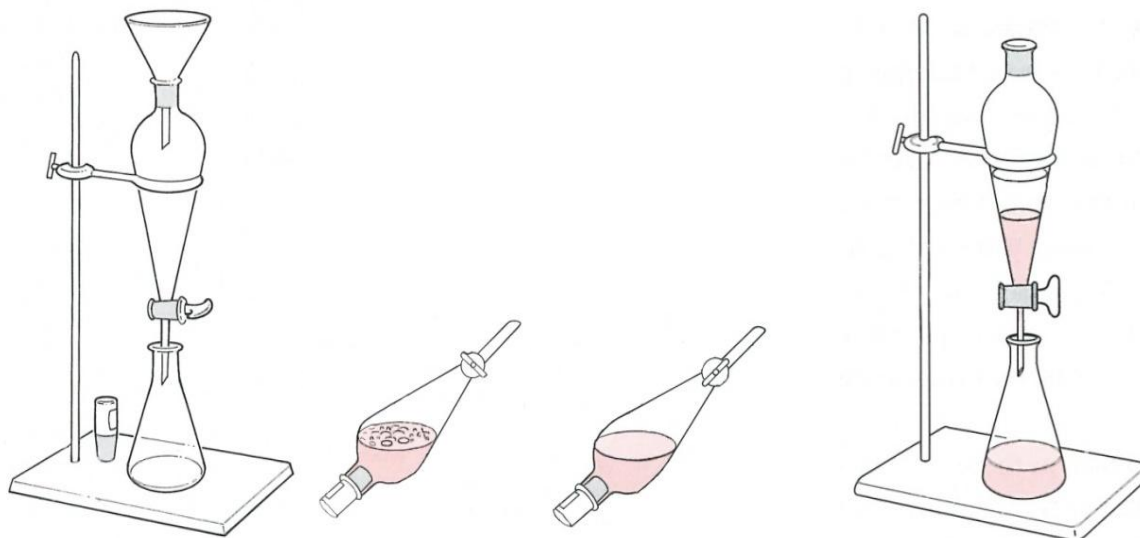
Nejjednodušší způsob extrakce z kapaliny do kapaliny je tzv. **vytřepávání**, které se provádí v dělicích nálevkách různé velikosti. Velikost dělicí nálevky se volí tak, aby byla při extrakci oběma fázemi naplněna asi jedna polovina (max. dvě třetiny) jejího objemu. Objem extrakčního činidla by měl tvořit asi jednu pětinu až třetinu objemu vodné fáze. Typy dělicích nálevek jsou uvedena na obrázku vpravo.



Uzavírací kohouty dělicí nálevky bývají buď skleněné nebo teflonové. Skleněné kohouty mažeme tukem pouze lehce, aby nedošlo ke kontaminaci roztoku, teflonové kohouty nemusí být mazány, avšak jsou měkčí a mohou se deformovat teplem nebo tlakem. Proto se před prvním použitím nálevky vždy ujistíme, že kohout dostatečně těsní.

Pokud při protřepávání dochází k uvolňování plynu (například oxid uhličitý při odstraňování kyselosti roztoku roztokem uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu), nejprve obsah dělicí nálevky krouživým pohybem opatrně promícháme a poté nálevku uzavřeme zátkou. Ihned po prvním protřepání nálevky musíme odstranit přetlak, který se v nálevce vytvořil. Tuto operaci provádíme tak, že dělicí nálevku obrátíme stonkem vzhůru a otočíme kohoutem do polohy otevřeno, přičemž dbáme na to, aby její stopka vždy směřovala do digestoře. Nálevku držíme vždy oběma rukama (v jedné ruce držíme tělo baňky a současně prstem přidržujeme zátku a druhá ruka je umístěna na kohoutu). Nikdy neprovádíme extrakci horkých roztoků. Tuto operaci je zpravidla nutno několikrát opakovat.

Následující obrázek uvádí laboratorní sestavu pro vytřepávání a pozici dělicí nálevky při její odvzdušnění.



Nejčastější problémy, se kterými se můžeme při extrakci setkat a jejich řešení:

- Není vidět rozhraní vrstev (obě vrstvy mají velmi podobné indexy lomu). Přídavkem nepatrného množství aktivního uhlí dojde k tomu, že uhlí se usadí na povrchu hustší kapaliny a rozhraní se tak stane viditelným.
- Nedochozí k rozdělení obou fází (tento problém často nastává tehdy, pokud původní reakční směs obsahovala velké množství rozpouštědel mísitelných s vodou, jako je například ethanol nebo tetrahydrofuran).
- Oddělení obou vrstev lze dosáhnout přídavkem buď většího množství vody nebo extrakčního rozpouštědla, případně přídavkem nasyceného roztoku chloridu sodného (viz vysolování), tomuto problému však lze obvykle předem zabránit zahuštěním zpracovávaného roztoku před vlastní extrakcí.
- Na povrchu mezi vrstvami se tvoří shluky nerozpustného materiálu. V tomto případě se nejedná o závažný problém, neboť oddělené vrstvy se vždy dále zpracovávají, takže se lze pevného materiálu zbavit například filtrací.
- Systém tvoří emulzi. Při laboratorním provádění extrakcí vodných roztoků se tvoří často emulze nebo gelovité látky, které velmi ztěžují extrakci tím, že brání vzniku dostatečně ostrého fázového rozhraní. K tomuto jevu dochází zvláště tehdy, jestliže vodný roztok je např. alkalický. Emulzi je možné rozrušit přídavkem anorganické soli (vysolováním) nebo přidáním několika kapek alkoholu a protřepáním. Nejúčinnější způsob rozrušení emulze je centrifugace. Tvorba emulzí a jejich odstraňování je složitější problém, kterému raději předcházíme tím, že se vyvarujeme příliš prudkému třepání, dělicí nálevku jen lehce převracíme.

Mnohé organické látky separované z vodných roztoků lze téměř úplně vyextrahovat, je-li jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech podstatně vyšší než ve vodě. Při extrakci je nutné pamatovat na skutečnost, že extrakcí látky do rozpouštědla, které bylo původně lehčí než voda, může vzniknout roztok, který je naopak těžší než voda. Jestliže nemáme jistotu, která z obou rozdělených vrstev je organická, přidáme do nálevky malé množství vody a pozorujeme, se kterou z vrstev se voda smísí.

6.10.2 Extrakce pevných látek kapalinou

Extrakci pevných látek je možné uskutečnit za studena nebo za horka. Extrakce za studena se používá pro látky dobře rozpustné za studena nebo pro látky citlivé na zvýšenou teplotu.

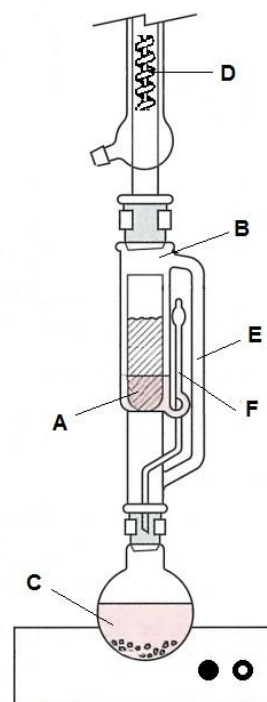
Macerace je nejjednodušší způsob extrakce, při níž se tuhá fáze rozmíchá s rozpouštědlem a ponechá se po jistou dobu vyluhovat. Po určitém čase se pevný podíl separuje, např. dekantací nebo filtrací. Opakovaná macerace několika menšími dávkami rozpouštědla je účinnější než jediná macerace celým množstvím rozpouštědla.

Vylepšeným způsobem extrakce za studena je tzv. *perkolace*, což je způsob louhování pevné látky cirkulující louhovací tekutinou. Jako zařízení používané pro perkolaci slouží širokohrdlá nálevka, která je ve spodní části opatřena buď tamponem vaty nebo vložkou ze slinutého skla. Perkolátor se naplní extrahovaným materiálem a překryje porcelánovou destičkou nebo dalším tamponem vaty. Pak se perkolátor naplní rozpouštědlem a nechá delší čas stát. Odtokový kohout se nareguluje tak, aby za současného přitékání čistého rozpouštědla z druhé nálevky byla hladina v perkolátoru stále ve stejné výši. Po skončené perkolaci zbavíme pevnou látku nasátého rozpouštědla odsátím.

Digesce. Digesce je macerace horkým rozpouštědlem. Extrakce pevné látky za tepla je možné provést digerováním, což je pouhé několikanásobné vyvaření pevné látky vždy čistým rozpouštědlem v baňce pod zpětným chladičem.

Perforace. Perforace je kontinuální extrakce kapalin. Je časově náročnější, zato však účinnější než vytřepávání, a proto je vhodná pro extrakci látek poměrně dobře rozpustných ve vodě. Přístroje pro kontinuální extrakci kapalin se nazývají *perforátory*. Ke kontinuální extrakci se výhodou používá Soxhletův extraktor.

Soxhletův extraktor (obrázek vpravo a Příloha 6-6) je složen z varné baňky, vlastního tělesa extraktoru a chladiče. Všechny části jsou navzájem spojeny zábrusovými spoji. Látka určená k extrakci se vloží do celulózové patrony (A) (nebo kelímku s fritou, nejčastěji skleněného), překryje se smotkem vaty a umístí se do extraktoru (B). Baňka s rozpouštědlem (C) se zahřívá tak, aby rozpouštědlo mírně vřelo. Páry rozpouštědla procházejí postranním tubusem (E) v chladiči (D) kondenzují a rozpouštědlo kape na extrahovaný materiál umístěný v extrakční patroně. Jakmile hladina rozpouštědla dosáhne ohybu přepadové trubice (F), přetéká extrakt do baňky a celý pochod se opakuje. Doba extrakce se pohybuje od několika hodin do několika dní v závislosti na rozpustnosti dané látky v daném rozpouštědle. Při extrakci je nutné použít baňku dostatečné velikosti s takovým množstvím rozpouštědla, aby i při úplném naplnění tělesa extraktoru zůstávalo dostatek rozpouštědla v baňce a již extrahovaná látka se nepřipalovala.

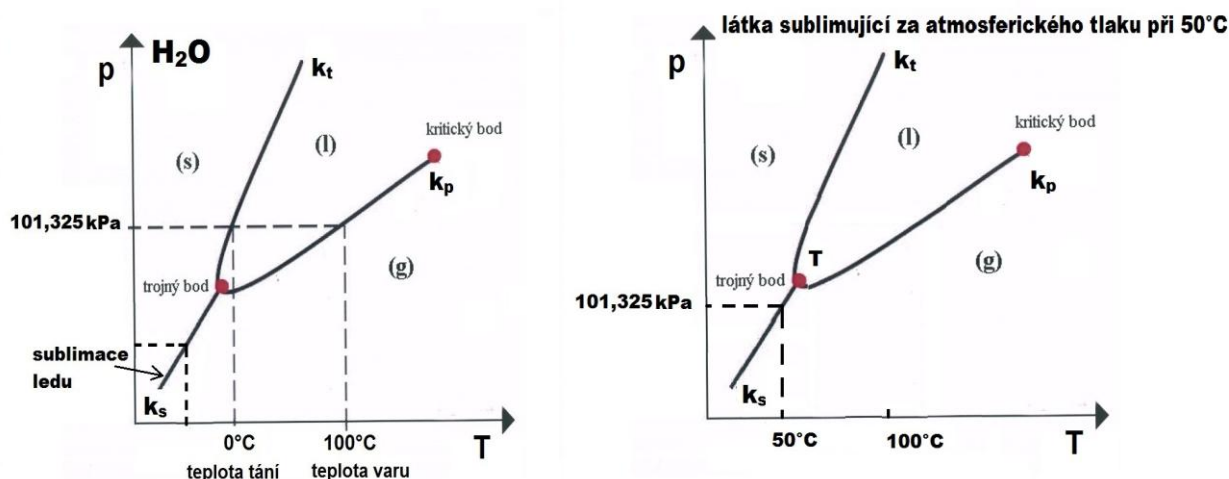


6.11 Sublimace

Stejně jako tenze par kapalin, tak i tenze par pevných látek se s rostoucí teplotou zvyšuje. Mnohé látky je možné převést do plynného stavu, aniž roztají a páry opět zkondenzovat v pevnou látku ve vhodném chladicím prostoru. Tento děj se nazývá

sublimace. Sublimace patří mezi nejúčinnější čisticí metody. Pokud látka sublimuje, je mnohem výhodnější čistit ji sublimací než krystalizací, neboť získáme produkt o vyšší čistotě a čištění proběhne bez větších ztrát. Jednoduchá sublimace často nahradí i několikrát opakovanou krystalizaci. Neplatí však, že sublimací lze krystalizaci vždy nahradit. Vhodnost použití sublimace jako čisticí a separační metody závisí na vlastnostech dané látky.

Teplota sublimace je teplota, při níž se tenze par tuhé látky vyrovná s vnějším tlakem. Fázové diagramy pro čistou látku (vodu a fiktivní látku) ukazují dva následující obrázky.



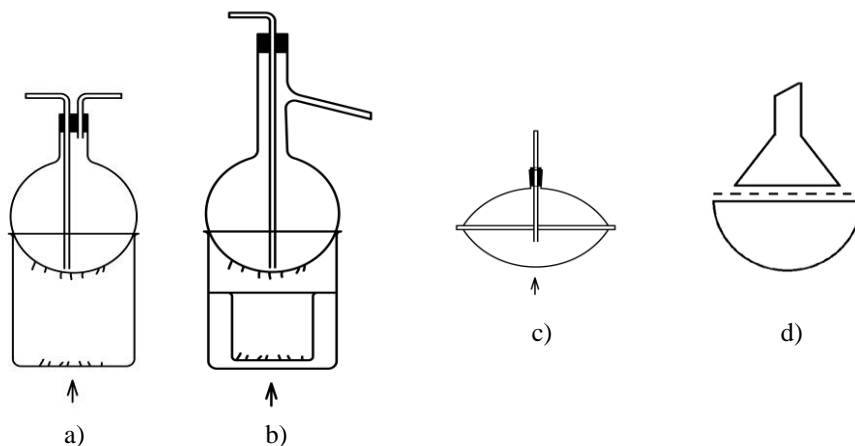
Křivka k_t charakterizuje rovnováhu mezi fází tuhou a kapalnou (tání), křivka k_p rovnováhu mezi kapalnou a plynnou fází (vypařování) a křivka k_s charakterizuje rovnováhu mezi tuhou a plynnou fází (sublimace). Z obou diagramů je vidět, že sublimace za atmosférického tlaku lze docílit u vody při teplotách pod trojným bodem látky, což je u vody v oblasti pod 0°C , u fiktivní látky např. při 50°C .

Při teplotě sublimace se krystaly mění v páru v celém objemu, tedy i uvnitř, trhají se a mohou případně znečistit i sublimát. Proto je vhodnější sublimovat látky při teplotě poněkud nižší. Dělicí účinek je obecně u látek s malým rozdílem tenze par malý.

Sublimace dovoluje vyčištění poměrně malých množství látky na jednoduchém zařízení (viz následující obrázky). Zařízení pro sublimaci za atmosférického tlaku lze improvizovaně sestavit z kádinky, na jejímž dně je v tenké vrstvě rozprostřena látka určená k sublimaci a z kulaté baňky s protékající vodou, která kádinku uzavírá a slouží jako chladič. Kádinka se pak zespodu opatrně zahřívá (a). Výhodný je systém dvou kádinek (b), z nichž vnitřní, obsahující na dně látku je pokryta filtračním papírem opatřeným malými otvory. Tím se zabrání znečištění sublimátu drobnými pevnými částicemi, unášenými parami k povrchu chladič baňky. Při vyšších teplotách stačí často vzdušný chladič. Tak se používá například pro sublimaci jodu zařízení skládající se ze dvou zabroušených nádob, z nichž horní slouží jako chladič (c).

Pro sublimaci dobře poslouží také odpařovací miska, pokrytá filtračním papírem s malými otvory, kterými procházejí páry sublimované látky. Jako chladič se v tomto případě

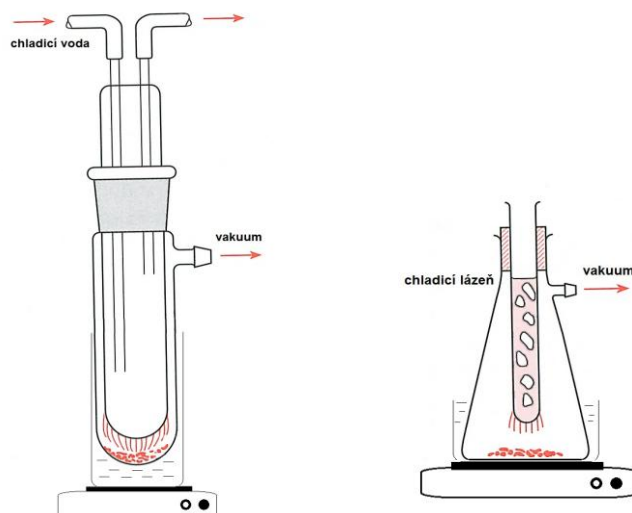
použije nálevka (v případě potřeby ji lze zazátkovat), která se překlopí přes filtrační papír na misce. Misku s látkou pak opatrně zahříváme. Toto zařízení je znázorněno na obrázku (d).



Pokud by se látka při teplotě sublimace rozkládala, pak lze sublimaci provést za vakua při nižších teplotách. Rozmezí teplot a tlaků, za nichž lze sublimaci použít je tedy možno zjistit ze stavového diagramu příslušné látky.

Vakuová sublimace je rychlejší a šetrnější vůči sublimované látce, protože na sublimaci stačí menší množství dodaného tepla, navíc schopnost látky podléhat sublimaci je závislá na tlaku. Zdaleka ne všechny látky totiž za normálního tlaku sublimují. Snížením tlaku lze tedy docílit sublimace látek, které by za normálních podmínek nesublimovaly nebo sublimovaly velmi pomalu.

Vakuový sublimátor je znázorněný na následujícím obrázku vlevo. Je složen z chladicího prstu chlazeného protékající vodou, který je zábrusovým spojem spojen se skleněným obalem, na který je připojen zdroj vakua a do něhož se vkládá sublimovaná látka. Spodní část sublimátoru se vyhřívá prostřednictvím vhodné, nejlépe olejové lázně. Vzdálenost chladicí plochy od povrchu sublimátu by měla být co nejmenší, aby byla zajištěna dostatečná rychlost sublimace. Při rozebírání je nutné vyhýbat se otřesům, aby sublimát nepadal z chladiče. Vzhledem k tomu, že k sublimování dochází především s povrchu látky, musí být sublimovaná látka vždy velmi jemně rozetřena. Zvyšováním teploty při sublimaci lze sice dosáhnout zvýšení rychlosti sublimace, současně však vzniká místo dobře vyvinutých krystalů jemně krystalický sublimát, který je většinou i méně čistý.



Pokud nemáme k dispozici speciální vakuový sublimátor, můžeme ho jednoduše nahradit běžným laboratorním sklem, jak je ukázáno na výše uvedeném obrázku vpravo. Existuje více variant uspořádání aparatury, ale vše, co potřebujeme, je chladný povrch nad vzorkem, který se nachází uvnitř nádoby, kterou lze zahřívat a evakuovat.

6.12 Mrazová sublimace (lyofilizace)

Nejšetrnější odpařování vody je možno provést způsobem, který se nazývá *mrazová sublimace*.

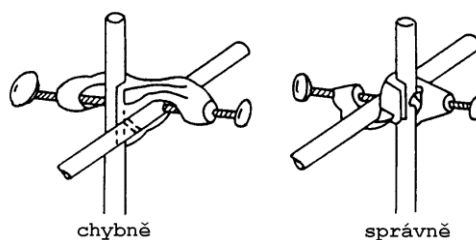
Princip provádění mrazové sublimace: Vodný roztok se nechá v tenké vrstvě dokonale zmrznout. Pak se vystaví vakuu 1,5–2,5 Pa. Rychlým odpařováním ve vakuu se zmrzlý roztok stále samovolně ochlazuje, takže netaje, i když je vnější chlazení přerušeno. Odčerpávaná vodní pára se vhodným způsobem zachycuje.

6.13 Sestavování aparatur

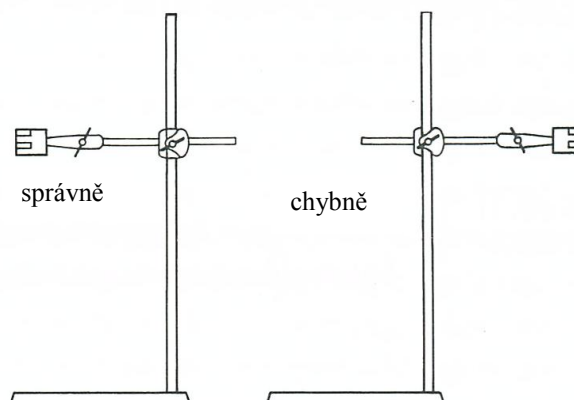
- Než přistoupíme k vlastnímu sestavení aparatury, je nezbytné si nejprve důkladně překontrolovat, zda máme k dispozici veškeré potřebné skleněné nádoby. V průběhu sestavování velmi zdržuje to, že musíme dodatečně některé díly shánět.
- Při kontrole pečlivě prohlížíme každý kus, aby nebyl rozbitý nebo s prasklinami. Praskliny často vznikají, když dvě baňky s kulatým dnem do sebe narazí, například když se zásuvka plná baněk otevře příliš prudce. Je proto třeba dbát na to, aby se baňky s kulatým dnem při skladování vzájemně nedotýkaly.
- Jakékoliv poškozené nádoby se musí vyměnit, abychom se vyhnuli situaci, kdy se naprasklá baňka rozbije v polovině průběhu reakce nebo destilace.
- Aparatury se obvykle sestavují z běžně dostupných nebo speciálně upravených skleněných dílů. Při sestavování těchto dílů v aparaturu je třeba dodržovat některé zásady, aby se zabránilo poškození nebo rozbití aparatury, požáru nebo úrazu.
- Pomůcky, které vyžadují při sestavování zvláštní pozornost, jsou stojany, svorky a držáky. Jsou nezbytné pro sestavení skleněných aparatur pro reakce, stejně jako např. bezpečnostní skla pro ochranu během destilace za sníženého tlaku nebo jiných potenciálně nebezpečných laboratorních činnostech.

Jednoduché aparatury se většinou upevňují na jeden stabilní stojan vhodné výšky. Větší, prostorově rozlehlejší aparatury, se zpravidla upevňují na mříž. Ta může být pevně zabudovaná nebo přenosná. V případě, že nemáme k dispozici mříž, je možné spojit několik jednotlivých stojanů vhodným způsobem pomocí svorek a jedné nebo více kovových tyčí v pevný celek a vytvořit tak improvizovanou mříž.

Svorky upevňujeme tak, aby otvor pro držák směřoval vždy nahoru a druhý otvor byl natočený směrem k tomu, kdo aparaturu sestavuje. Šroub držáku by měl být lehce dostupný pravé (u leváků levé) ruce. Pokud nejsou držáky opatřeny korkovou vložkou je nutné je opatřit kouskem vhodné kaučukové hadice, kterou pokud je to možné přetáhneme přes čelisti držáku. Do svorek upevňujeme držáky tak, aby směřovaly nad platformu laboratorního stativu.

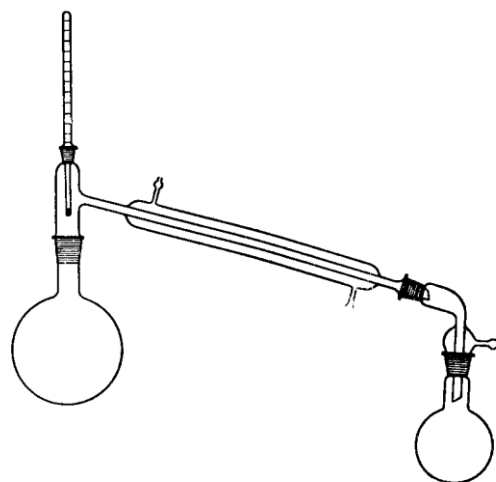


Aparaturu stavíme vždy zespu od podstatných částí. Znamená to, že se na stojan umístí nejprve (zpravidla na vysunutý zvedáček) zdroj tepla (vaříč, topné hnízdo, kahan, vodní nebo jiná lázeň). Baňka (reakční nebo destilační) se umístí do vhodné výšky. Na baňku se pak umístí v závislosti na typu aparatury další součást.



Hadice se zásadně nenasazují na již smontovanou aparaturu. Chladiče musí být opatřeny hadicemi ještě před jejich začleněním do aparatury. V případě použití jiných hadic než pryžových, je zpravidla zapotřebí spoj zajistit kovovou hadicovou svorkou.

Při **sestavování destilační aparatury** se do hrdla destilační baňky vloží „destilační most“ s nasazenými hadicemi. Nemáme-li k dispozici destilační most, musíme k sestavení aparatury použít Claisenův destilační nástavec, Liebigův chladič a alonž. Práce je potom složitější a je nutné použít větší počet držáků. Nakonec se k aparatuře připojuje předloha, která musí být rovněž uchycena držákem.



Montáž aparatury se ukončí mírným a citlivým dotažením upevňovacích držáků a svorek tak, aby všechny skleněné části aparatury byly lehce uchyceny. Je nutné dávat pozor, aby v aparatuře zkřížením držáků nevzniklo pnutí, které by mohlo způsobit okamžité, případně pozdější prasknutí nejvíce namáhané části aparatury.

Nakonec opatříme aparaturu teploměrem, který musí být umístěn tak, aby se rezervoárek se rtutí nacházel uprostřed vstupní trubice chladiče. Po vpuštění chladicí vody do chladiče je aparatura připravena k práci.

Velmi často se setkáváme s **aparaturou opatřenou mechanickým míchadlem**. Zde je nutné postupovat při sestavování aparatury zvlášť pečlivě. Celá aparatura musí být „vyvážená“ a symetricky sestavená, její jednotlivé součásti dobře upevněny na stativy nebo na mříž. Všechny součásti, které míchaná aparatura může obsahovat, musí být uchyceny pružně v držácích, protože při eventuálním prasknutí některého ze zábrusů by došlo k jejich pádu a rozbití. Je nutné pamatovat na to, že skleněný zábrus neudrží obvykle váhu chladiče naplněného vodou, případně příkapávací nálevky, např. s kyselinou sírovou, a celá aparatura má vlivem míchání určitou vibraci. Zábrusy nutno ještě před sestavením aparatury správně namazat vhodným tukem. Hřídel míchadla procházející vodicí trubicou se rovněž lehce namaže řídkým olejem, aby nedocházelo k nadměrnému tření. Aby se zabránilo propadnutí míchadla až na dno baňky, doporučuje se nasadit se na osu míchadla tenký kroužek gumové hadičky.

V poslední době se mechanická míchadla poháněná elektromotorem nahrazují (všude, kde je to možné) magnetickou míchačkou (viz Kapitola 5).

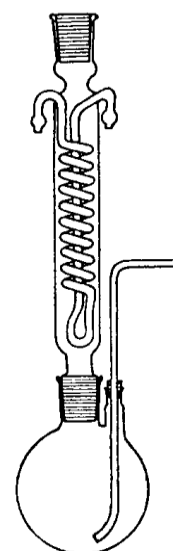
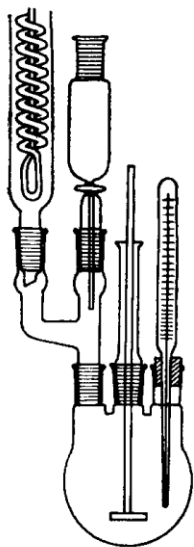
Dochází-li při reakci k vývinu jedovatých, dráždivých nebo zapáchajících plynů pracujeme zásadně v digestoři, přičemž je vhodné odvádět plyny z horní části chladiče hadičkou přímo do odtahu digestoře.

Jestliže je nutné chránit reakční směs před vnější vlhkostí, použijeme na konci zpětného chladiče sušicí zařízení (viz Kap. 5.5.5). V takovém případě je ovšem nutné se vždy předem přesvědčit, zda je aparatura spojená s vnějším ovzduším (není-li sušicím prostředkem ucpán vysoušecí nástavec). Do baňky, ve které chceme přivést k varu jakékoli rozpouštědlo, je nutné vždy přidat varné kamínky, abychom zabránili utajenému varu.

Při provádění reakce dbáme také na to, aby se nepřerušil přívod chladicí vody do chladiče, což by mohlo vést ke vzniku požáru nebo výbuchu. Průtok chladicí vody průběžně kontrolujeme.

Jestliže probíhá reakce za vyšší teploty a je nutné provádět současně zavádění plynu, používá se aparatura složená z dvouhrdlé baňky a zaváděcí trubičky (obrázek vlevo), případně s použitím jednoduchého nástavce s odvodní trubičkou na horním konci chladiče, kterým se odvádí přebytečný plyn kaučukovou hadicí do odtahu digestoře (obrázek vpravo).

Je-li nutné provádět během reakce současně několik operací, používáme dvouhrdlé nebo trojhrdlé baňky, případně speciální nástavce.



Složitější aparatury s dvojitými nebo trojitými nástavci používáme tam, kde vedle chlazení a míchání je nutné také sledovat teplotu reakční směsi za současného příkapávání

jedné z reakčních složek. Přitom musíme mít stále na paměti, že pokud provádíme reakci za atmosférického tlaku, musí být aparatura vždy otevřena a spojena s vnější atmosférou (nejčastěji přes chladič).

- Při zahřívání musí být z aparatury odstraněny všechny hořlavé kapaliny a páry, jinak hrozí nebezpečí výbuchu.
- Laboratorní sklo a plochy zábrusů je nutné udržovat čisté a neodkládat je natřené zábrusovou vazelínou. Na takovéto zábrusy se lepí nečistoty, což má za následek porušení těsnosti zábrusu, v krajním případě i prasknutí zábrusového spoje. Zábrus se po demontáži nejlépe zbaví vazelíny utřením suchým čistým filtračním papírem.
- Zapečené kohouty, zátky a zábrusy je možné uvolnit také opatrným vikláním, poklepáním pomocí dřevěného nebo jiného nekovového nástroje. Při selhání těchto metod je možné zábrus namočit, nebo nalít do aparatury vhodné rozpouštědlo, tak aby vniklo do zábrusu a došlo k jeho uvolnění. Vždy je však nutno postupovat trpělivě a s citem. Často pomůže rychlé zahřátí pláště zábrusu plamenem. Tuto operaci je však vhodné svěřit zkušenému pracovníkovi.
- Bezpečnostní skla, vyrobená z tvrzeného skla nebo plastu, musí být použita při všech experimentech, při kterých existuje nebezpečí exploze či imploze (například když provádíme destilaci za sníženého tlaku).
- V laboratořích vybavených digestořemi provádíme veškeré rizikové operace v digestoři vždy se staženým čelním sklem, ale vždy tak, aby byl ponechán dostatečný prostor pod sklem umožňující přístup k aparatuře. Takto je zajištěna jednak ochrana obličeje a horní poloviny těla v případě exploze, a jednak je umožněn dostatečný přísun vzduchu pro účinné odvětrávání. Se staženým čelním sklem se rovněž vyhneme nahýbání se nad aparaturou během práce.
- Naklání se do digestoře je velmi špatnou praktikou popírající všechny důvody, proč se v digestoři pracuje. Dobrý experimentátor se pozná právě podle podobných detailů.
- Tenkostěnné kaučukové hadice slouží k vedení vody a plynu. Musí být dostatečně pružné, vnitřní povrch musí být hladký a neporušený. Před navlékáním pryžové hadice například na vývody chladiče, navlhčíme vnitřní povrch hadice a vnější povrch trubky vodou nebo glycerinem (ne vazelínou) a hadici opatrně nasazujeme, krouživým pohybem. Skleněný předmět držíme vždy těsně u místa, kam hadici nasazujeme, pro bezpečnost nejlépe ve složeném hadru. Zabráníme tak jednak ulomení vývodu chladiče a také možnému zranění.
- Konec hadice nesmí být roztřepený, jinak hadice podélně praskne (důležité hlavně při vedení plynu). Okraj trubky, na který hadici navlékáme, musí být otavený, nebo alespoň do hladka opilovaný.
- Před uvolněním se hadice zajistí plochou kovovou objímkou s utahovacím šroubem (nikdy ne drátem, protože by se hadice v místě zajištění prořezala a zničila).
- Při odsávání za sníženého tlaku a při vakuové destilaci používáme hadice silnostěnné (vakuové). Pro práci s těmito hadicemi platí stejná pravidla.

- Vzhledem k tomu, že vnitřní povrch vakuových hadic je mnohem více vystaven nepříznivým vlivům různých rozpouštědel, než je tomu u hadic tenkostěnných, musíme je často kontrolovat a vyměňovat, protože hladký vnitřní povrch vakuových hadic v místech spojů je pro těsnost aparatur rozhodující.
- Tam, kde hadice přichází do styku s reakčními produkty, používáme výhradně hadice z plastických hmot (PVC, polyethylen, teflon). Tyto hadice nejsou tak pružné jako hadice kaučukové a jejich nasazování je tedy obtížnější. Využíváme však jejich značné termoplastičnosti. Konce hadic se nahřejí ponořením do horké vody, případně se opatrně nahřejí plamenem. Pak je možné poměrně snadno navléci hadici na trubku většího průměru než je světlost hadice. Po nasazení a zchladnutí je nutné zkontrolovat těsnost.
- Než započneme vlastní práci, necháme si sestavenou aparaturu zkontrolovat vedoucím cvičení.

6.14 Čištění a sušení skla

Dobrá laboratorní praxe vyžaduje používání čistého laboratorního skla. Pokud není reakce prováděna ve vodném prostředí, musí být laboratorní sklo rovněž suché, protože řada experimentů v organické i anorganické chemii v přítomnosti vody neprobíhá nebo je reakce vedena jiným směrem za vzniku nechtěných produktů. K těmto nechtěným produktům mohou vést i nečistoty.

Čištění skla hned po jeho znečištění má tu výhodu, že přesně víme, čím bylo sklo znečištěno a jak tyto nečistoty odstranit. Čerstvě znečištěné sklo se mnohem snadněji čistí než vysušené dehtovité a pryskyřičnaté usazeniny.

Mytí a čištění laboratorního skla

- Nádobí, které nezahrnuje mazané zábrusy či kohouty proto nejdříve vypláchneme teplou vodou. Takto se odstraní všechny ve vodě rozpustné sloučeniny, jako jsou kyseliny, alkalické hydroxidy a různé soli.
- Zbytky kovů, jejich oxidů a nerozpustných hydroxidů či solí většinou rozpustíme ve zředěné HCl nebo HNO₃, kterou popř. opatrně zahříváme. V ostatních případech jen nutno využít znalostí chemické reaktivity konkrétních nečistot a např. zbytky AgCl rozpustit ve zředěném roztoku amoniaku.
- Jsou-li součástí čištěného skla zábrusy nebo kohouty, nejdříve otřeme zábrusový tuk kouskem filtračního papíru a zbývající tuk odstraníme smotkem vaty namočeným v lehkém benzínu nebo v jiném vhodném rozpouštědle. Alternativně můžeme použít kartáček na sklo namočený v koncentrovaném roztoku detergentu.
- Podobně lze ze skleněných předmětů odstranit i rozpustné zbytky organických sloučenin, použijeme-li vhodné organické rozpouštědlo. Nejprve vyzkoušíme ethanol

nebo aceton, protože obě rozpouštědla bývají dobrým rozpouštědlem pro většinu organických látek. Pokud neuspějeme, lze použít i jiná rozpouštědla, doporučuje se rozpustnost předem vyzkoušet na malém vzorku nečistoty. Odpadní roztoky vždy skladujeme odpovídajícím způsobem v připravených odpadních nádobách.

- Nádobí, které je velmi znečištěno černými dehtovitými nebo jinými polymerními usazeninami, nelze umýt vodou ani detergenty, protože organické polymery jsou nerozpustné ve vodě. Převážné množství dehtovitého materiálu lze často mechanicky odstranit laboratorní špachtlí, ale zbytek se musí obvykle rozpustit v nějakém vhodném organickém rozpouštědle.
- Přesto někdy, zvláště v případech velkého znečištění, je třeba použít intenzivního drhnutí kartáčem a/nebo prodlouženého máčení.
- Při čištění zásadně nepoužíváme abrazivní mycí prostředky, které by mohly sklo poškrábat. Mytí laboratorního skla v myčkách lze považovat za šetrnější než ruční čištění, poněvadž sklo přichází do styku s čisticím roztokem pouze krátkou dobu.
- K odstraňování houževnatých usazenin se někdy doporučuje používání silných oxidačních směsí jako je nitrační směs nebo tzv. *chromsírová směs*. U těchto mycích praktik je zapotřebí si počínat velmi opatrně, používat odpovídající ochranné pomůcky. Někde se z bezpečnostních důvodů vůbec nedoporučují tyto prostředky použít, protože vzniklé směsi jsou silně korozivní a mohou způsobit explozi. Navíc sloučeniny šestimocenného chromu jsou v současné době považovány za látky vysoce toxické a kancerogenní.
- Velmi dobře se při čištění laboratorního skla osvědčují různé komerčně dostupné detergenty. K dočištění skleněných nádob se také s výhodou používá roztoku fosforečnanu sodného.
- Nakonec mycí houbičkou a detergentem očistíme rovněž vnější povrch skleněného předmětu.

Přehled vhodných čisticích prostředků pro nejběžnější typy znečištění chemického skla

- Horká voda pro čištění skla od rozpustných anorganických solí, kyselin a louhů
- Kyseliny (zředěná HCl, konc. HCl, HNO₃ a H₂SO₄) pro odstraňování nerozpustných nečistot a zbytků kovů
- Saponát nebo roztok NaOH nebo KOH pro odstranění mastnoty
- Ethanol, toluen, aceton, chloroform jsou rozpouštědla vhodná na organické nečistoty (pozor na použití hořlaviny v možné blízkosti plamene)
- Chromsírová směs (směs jednoho dílu nasyceného roztoku dichromanu draselného a tří dílů koncentrované kyseliny sírové). Mísení je nutno provádět opatrně. Tato směs má silné oxidační účinky. Nesmí přijít do styku s organickými hořlavinami (například alkoholy, sirouhlíkem). Zpravidla stačí čištěný předmět ponořit na několik minut do směsi, poté opláchnout důkladně tekoucí vodou. Původně oranžový roztok ztrácí užíváním účinnost. Vyčerpaný roztok je modrozelený.

- Manganistanová směs (vodný roztok manganistanu draselného mírně okyselený kyselinou sírovou; povrch čistěného skla se pokrývá vrstvičkou hydratovaných oxidů manganu, kterou následně rozpustíme v koncentrované kyselině chlorovodíkové nebo v nasyceném roztoku kyseliny šťavelové, u které je výhoda, že se vyhneme nepříjemnému zápachu (manganistanová směs s koncentrovanou kyselinou sírovou je nejučinnější, ovšem snadno dochází při styku s organickými látkami k explozi!)
- Alkalická lázeň (roztok KOH v ethanolu nebo isopropanolu)
- 10% roztok kyseliny fluorovodíkové je vhodný, pokud selžou předchozí prostředky, roztok odleptá povrchovou vrstvu skla (proto by měl působit co možná nejkratší možnou dobu) a uvolní tak nečistoty
- Mechanické prostředky (kartáče, případně kousky filtračního papíru), na odstranění například aktivního uhlí z vnitřního povrchu kulatých baněk se hodí aceton s několika lžičkami kuchyňské soli.

Sušení a uložení skla

- Po důkladném odstranění nečistot provedeme konečné omytí laboratorního skla destilovanou nebo deionizovanou vodou, a pak nádobí necháme vyschnout otočené vzhůru dnem na sušicím stojanu nebo na filtračním papíru.
- Nádobí (s výjimkou odměrného skla pro analýzu) lze rychleji vysušit umístěním do sušárny. To je zvláště důležité v případě provádění reakcí s činidly citlivými na vlhkost. Běžně se sklo suší při teplotě 110 °C, pro úplné vysušení je třeba ponechat sklo v sušárně při teplotě 125 °C nejméně 12 hodin.
- Sušení lze urychlit odsáváním vzduchu z baňky pomocí skleněné trubičky připojené tlustostěnnou hadicí ke zdroji vakua. Takto se výborně suší např. acetonem propláchnuté pipety.
- Alternativně lze baňku vysušit teplým vzduchem za použití horkovzdušné pistole nebo suchým dusíkem z jeho centrálního rozvodu.
- Umyté a vysušené sklo můžeme uložit do laboratorního stolu. Je třeba zdůraznit, že očištěné a vysušené zábrusové spoje aparatur a jejich jednotlivých částí, pokud nejsou v provozu, se chrání před zapečením proužky papíru vloženými mezi zabroušené plochy.
- Nikdy jednotlivé zábrusové díly neskládáme dohromady ihned po vysušení, dokud jsou ještě teplé, stejně tak nevkládáme teflonové kohouty do ještě teplých dělicích a přikapávacích nálevek.

7 IDENTIFIKACE LÁTEK

Dospějeme-li při syntéze do takového stadia, že máme čistou látku - chemické individuum, je potřeba ověřit, že získaný produkt je opravdu očekávaná látka. K důkazu, že se jedná skutečně o žádanou látku, slouží celá řada metod. Nejvýhodnější je používat tyto metody ve vzájemné kombinaci, protože každá metoda nám poskytuje informace jiného charakteru. Přítomnost funkčních skupin je možné ověřit celou řadou pro dané skupiny charakteristických reakcí.

Další důležitou metodou je elementární analýza, prostřednictvím které lze často určit sumární vzorec. Velice rychlé ověření totožnosti už známé látky lze provést změřením některých fyzikálních konstant a jejich porovnáním s tabelovanými hodnotami. Fyzikální konstantou, kterou je možné u pevných látek poměrně rychle prokázat identitu a čistotu dané látky, je stanovení teploty tání. Identitu u kapalných látek je možné posuzovat podle teploty varu, hustoty a indexu lomu. V mnoha případech je potřebné k dokreslení totožnosti látky stanovit ještě molekulovou hmotnost.

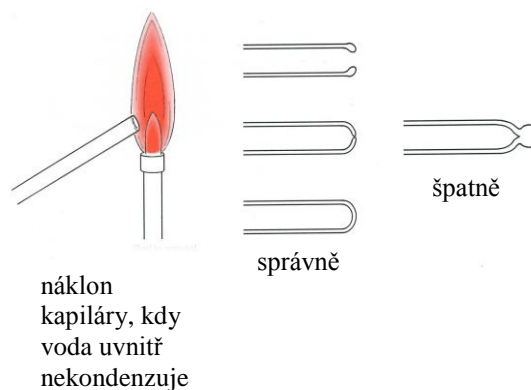
Dalšími metodami, které poskytují řadu cenných informací o struktuře látky, jsou spektrální metody v infračervené, viditelné a ultrafialové oblasti. Velmi cenné informace lze rovněž získat ze spekter nukleární magnetické rezonance, nebo prostřednictvím hmotnostní spektroskopie.

7.1 Fyzikální konstanty látek

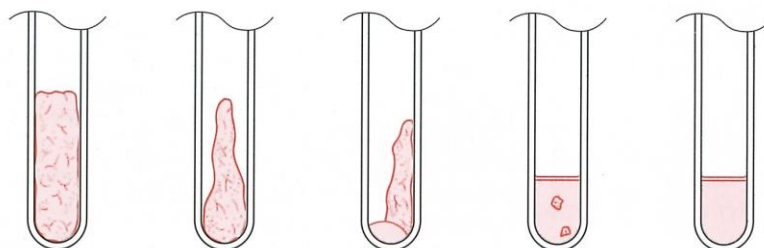
7.1.1 Teplota tání

Charakteristickou veličinou pevných látek je jejich *teplota tání*. Hodnota teploty tání je vyjádřením velikosti sil poutajících molekuly nebo atomy v krystalové mřížce. Podobnost struktury látek však nerozhoduje o podobnosti teploty tání. Většina čistých látek taje v rozmezí 0,5 °C. Přítomné nečistoty teplotu tání snižují. Z tohoto důvodu je teplota tání veličinou, která velmi dobře charakterizuje čistotu látky. Před stanovením hodnoty teploty tání je nutné látku dobře vyčistit a vysušit, protože i vlhkost snižuje teplotu tání. Při stanovení teploty tání musíme brát zřetel na skutečnost, že její hodnota je značně závislá na rychlosti zahřívání. Při pomalém zahřívání totiž nastává částečný rozklad už před pozorovanou hodnotou teploty tání, vzniklé produkty rozkladu působí jako nečistoty a hodnotu teploty tání snižují. Rovněž příliš rychlé zahřívání způsobí zkreslení teploty tání.

Proces tání sledujeme zpravidla v zatavené kapiláře. Zatavení kapiláry pro účely stanovení teploty tání a možnou variantu stanovení teploty tání představují vedlejší obrázky.



Následující obrázek ukazuje jednotlivá stadia průběhu tání vzorku v kapiláře v závislosti na čase.

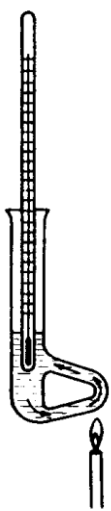


Optimální rychlost ohřevu má být taková, aby rychlost zahřívání v okolí očekávané teploty tání byla asi $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ za minutu. Důležitá je také správná volba teploměru. Každý teploměr poskytuje nejpřesnější údaje přibližně uprostřed rozsahu svojí stupnice. Špatnou volbou teploměru a nevhodnou rychlostí zahřívání může tedy být hodnota teploty tání značně zkreslena.

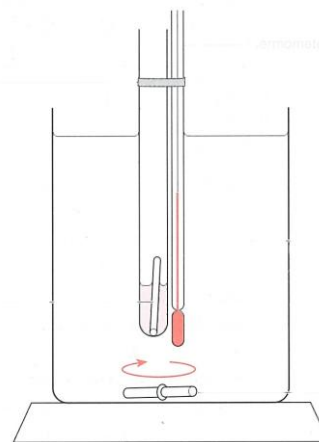
Při kontrole čistoty látky postupujeme tak, že stanovíme teplotu tání surové a rekrystalované a obě hodnoty porovnáme. Neliší-li se obě hodnoty o víc než $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, považujeme látku za dostatečně čistou. Při stanovování teploty tání neznámé látky provedeme nejprve orientační měření, kterým získáme přibližnou hodnotu teploty tání. Teprve potom přistoupíme ke stanovení přesné hodnoty teploty tání. Většina organických látek taje do teploty $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Některé z nich však už před touto teplotou podléhají chemickým změnám nebo rozkladu.

K vlastnímu stanovení teploty tání se v laboratoři používá *Thieleho bodotávek* nebo *Koflerův blok*.

Thieleho bodotávek je speciálně tvarovaná zkumavka znázorněná na obrázku vlevo. Obrázek vpravo ukazuje variantu experimentálního uspořádání při stanovení teploty tání vzorku ve zkumavce zahřívané kapalinovou lázní.



Stanovení teploty tání se v tomto případě provádí v kapiláře vytažené z tenkostěnné trubičky. Kapilára se vytáhne do tloušťky 1 až $1,5\text{ mm}$ a upraví na délku 6 až 8 cm . Na jednom konci se zataví. Látka, u které stanovujeme teplotu tání, musí být předem vysušena a jemně rozetřena. Takto připravenou látku nabereme otevřeným koncem kapiláry a setřese se do kapiláry mírným poklepáním o dřevěnou podložku. V plnění pokračujeme tak dlouho, až získáme v kapiláře sloupec látky 2 až 3 mm vysoký. Potom kapiláru připevníme měkkým drátkem k teploměru



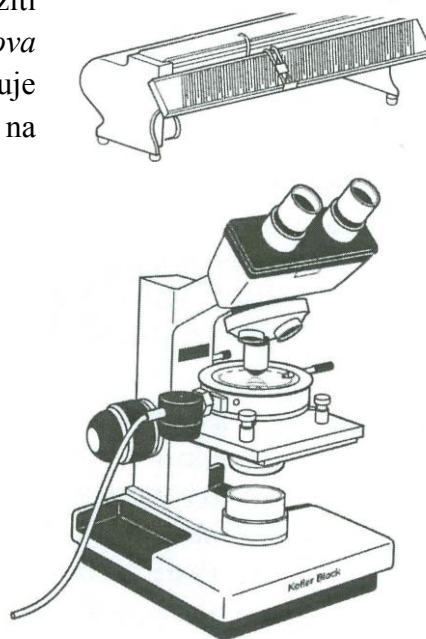
tak, aby sloupeček látky byl uprostřed rezervoárku se rtuť na teploměru. Takto připravený teploměr zasuneme do Thieleho zkumavky. Zkumavka je naplněna vhodným médiem, které zprostředkovává přestup tepla mezi stěnou zkumavky a kapilárou s měřenou látkou. Jako teplotnosné médium se nejčastěji používá silikonový olej, ethylenglykol, glycerin, parafinový

olej nebo koncentrovaná kyselina sírová. S náplní koncentrované kyseliny sírové je možné vystačit do teploty 250 °C. Je však nutné počítat s možností prasknutí zkumavky, a proto je nutné vždy používat ochranný štít. Při použití některého z olejů jako media je třeba vyvarovat se vlhkosti. Voda obsažená v oleji způsobuje při zahřívání nekontrolovatelné prskání. Teploměr s kapilárou se zasune do Thieleho zkumavky tak, aby horní okraj kapiláry byl asi 3 cm nad hladinou kapaliny ve zkumavce (počítá se s určitou tepelnou roztažností kapaliny).

Některé typy bodotávků jsou konstruovány tak, že umožňují zasunutí teploměru s kapilárou bočním tubusem. Mírným plamenem kahanu potom zahříváme postranní rameno Thieleho zkumavky, které se ještě doporučuje obalit sítkou z měděného nebo ocelového drátu. Zahřívání náplně provádíme zpočátku rychle, asi 30 °C před očekávanou teplotou tání snížíme intenzitu zahřívání tak, aby v okolí předpokládané hodnoty teploty tání byl teplotní nárůst okolo 1 °C za minutu. Za teplotu tání potom považujeme teplotu, při níž se lesklý sloupeček látky stane matný, smrští se a objeví se čirá kapalina ohraničená meniskem. Interval od vytvoření menisku a zmizením krystalů se potom označuje jako interval teploty tání. U čistých látek je to rozmezí 1 až 2 °C. Je-li tento interval větší nebo se od tabelované hodnoty liší o více než 1 °C, nelze považovat látku za čistou a je potřeba přistoupit k opětovnému vyčištění.

Další možností stanovení teploty tání je použití **Koflerova bloku** viz obrázek vpravo) v podobě *Boětiova bodotávku* (Příloha 7-1). Toto zařízení odstraňuje nepříjemnosti spojené se zahříváním kapalinových lázní na vysoké teploty. Zařízení je znázorněné na obrázku a je tvořeno kovovým vyhříváním blokem s vestavěným vyměnitelným teploměrem. Výhodou je, že umožňuje stanovení teploty tání jediného krystalku pod mikroskopem, a to s velkou přesností. Měřená látka se umístí na podložní sklíčko v množství několika krystalků a přikryje se krycím sklíčkem. Potom se jemným krouživým pohybem sklíček krystalky rozdrtí a sklíčka se umístí na malý otvor ve středu bloku, kterým jsou zespodu prosvěcována, aby byly krystalky dobře viditelné v mikroskopu. Tato sklíčka se překryjí krycím sklem vsazeným do kulatého kovového rámu.

Toto se překryje dalším krycím sklem, aby bylo dosaženo dokonalé tepelné izolace. Umístění krystalů se zkontroluje objektivem mikroskopu, ve kterém je v jedné polovině vidět teploměr, ve druhé krystalky. Podle potřeby zaostříme. Potom zapneme vyhřívání přístroje a pomocí pomocného reostatu nastavíme předpokládanou teplotu tání. Tím je zaručeno, že teplota poroste v oblasti předpokládané teploty tání rychlostí 4 °C za minutu, což je optimální pro přesné stanovení. S rostoucí teplotou se nejprve ostré hrany krystalků obklopí kapalinou. Teplota, při které k tomu dojde, je spodní hranicí intervalu teploty tání. Horní hranice je dána teplotou, při které zmizí poslední krystal.



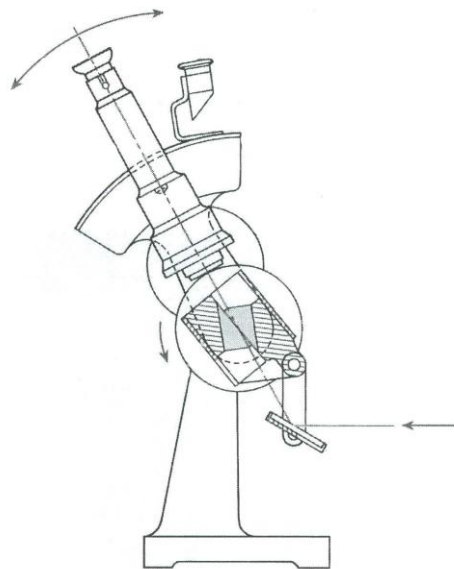
7.1.2 Teplota varu

Tak, jako je pro pevné látky charakteristickou veličinou teplota tání, tak charakterizuje kapaliny jejich teplota varu. Nejspolehlivější metodou jejího stanovení je provedení destilace látky, u které chceme teplotu varu stanovit. Takto určíme interval teplot, v němž přdestiluje veškeré množství kapaliny. Čistá chemická látka (chemické individuum) má tento interval v rozmezí 1 až 2 °C.

Často je však nutné stanovit teplotu varu malého množství kapaliny. Pro takové stanovení se používá Siwolobowovy metody. Do mikrozkušavky o rozměrech asi 5 x 40 mm umístíme 2 až 3 kapky látky, u níž teplotu varu stanovujeme. Do ní potom vložíme kapilárku podobnou kapilárce na stanovení teploty tání otevřeným koncem dolů (zatavenou částí nahoru). K mikrozkušavce se pomocí drátku připojí teploměr a takto připravené zařízení vložíme do Thieleho zkumavky a začneme zahřívát. Při zahřívání dochází k uvolňování jednotlivých bublinek. Při přibližování se teplotě varu se začíná tvořit z jednotlivých ucházejících bublinek řetízku. Teplota, při které dochází ke vzniku takového řetízku, se považuje za teplotu varu zkoumané kapaliny. Po vytvoření řetízku bublinek ukončíme zahřívání, proud bublinek se přeruší a kapalina z mikrozkušavky začne stoupat do kapiláry. Teplota odečtená v okamžiku, kdy k tomu dojde, je rovněž teplotou varu. Při správném a přesném měření by se obě získané hodnoty měly shodovat. Při porovnávání změřených hodnot teploty varu s hodnotami tabelovanými, je nutné pamatovat na to, že teplota varu je závislá na atmosférickém tlaku.

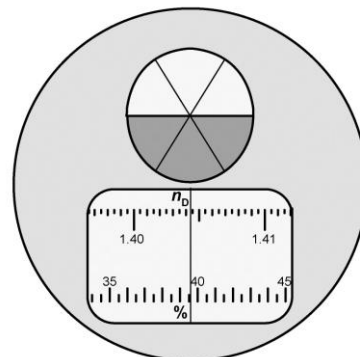
7.1.3 Index lomu

Pro určení hodnoty indexu lomu se nejčastěji používá *Abbého refraktometru*, který umožňuje stanovit poměrně rychle index lomu malého množství látky (20 mg) a hodnotu indexu lomu přímo odečítat ze stupnice. Abbého refraktometr je složen ze dvou hranolů, mezi které se umísťuje měřený vzorek, a okuláru, kde se odečítá hodnota indexu lomu. Jeho schéma je na obrázku vpravo, skutečný refraktometr je znázorněn v Příloze 7-2. Vzhledem k tomu, že index lomu je veličina závislá jak na teplotě, tak na vlnové délce použitého světla, musí se používat zdroj světla poskytující monochromatické záření (nejčastěji sodíková výbojka) a před měřením je nutné vytemperovat měrné hranoly refraktometru pomocí vnějšího okruhu připojeného termostatu. Hodnota indexu lomu se nejčastěji stanovuje při 20 °C. Spodní hranol se pootočením uzávěru odklopí a vatou namočenou v ethanolu se vyčistí celý prostor mezi hranoly. Po oschnutí hranol opět přiklopíme a zajistíme. Upraveným otvorem mezi oběma hranoly vneseme kapku měřené kapaliny. Je nutné, aby měřená kapalina zaplnila celý prostor mezi hranoly a vytvořila souvislý film po celé ploše hranolu.



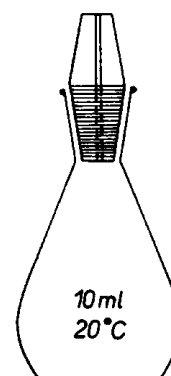
Prostřednictvím zrcátka nastavíme stejnoměrné osvětlení zorného pole. Pomocí otočného tubusu zaostříme na nitkový kříž. Otáčením velkého kotouče na levé straně refraktometru měníme sklon refraktometru. Zorné pole nastavíme tak, aby jedna polovina byla osvětlená a druhá tmavá. Pokud je rozhraní barevné a neostré, upravíme jeho ostrost otáčením monochromátoru (kotouč na pravé straně). Rozhraní světla a stínu potom nastavíme přesně do středu nitkového kříže. Hodnotu indexu lomu potom odečteme s přesností na čtyři desetinná místa v levém okuláru na stupnici.

Index lomu se zaznamenává vždy s teplotou, při které byl měřen. Pokud se naměřená hodnota neliší více než o 0,005 jednotky od hodnoty tabelované, je možné látku považovat za dostatečně čistou. Následující obrázek uvádí zorné pole refraktometru.



7.1.4 Hustota

Hustota kapalin se velmi pohodlně stanovuje za použití *pyknometru*, což je odměrná nádobka „na doliti“ o přesném objemu. Pyknometr nejprve důkladně vyčistíme a vysušíme. Takto připravený pyknometr zvážíme s přesností na 0,001 g. Potom ho naplníme měřenou kapalinou a lehkým tlakem nasadíme zátku s kapilárou do hrdla. Je nutné dát pozor na to, aby v pyknometru nezůstaly vzduchové bublinky a aby byl pyknometr naplněn při teplotě stejné nebo nižší, než při které budeme vážit. Naplněný pyknometr se potom temperuje v termostatu na požadovanou teplotu (nejčastěji 20 °C). Po vytemperování opatrně otřeme kapalinu, která vystoupila z kapiláry v zátce, celý pyknometr osušíme a zvážíme. Hustota kapaliny je potom při dané teplotě dána vztahem:



$$\rho_{20} = \frac{m - m_0}{V} + 0,0012$$

m_0 - hmotnost prázdného pyknometru

m - hmotnost naplněného pyknometru

V - objem pyknometru

0,0012 - korekční člen pro vzduch v prázdném pyknometru

7.1.5 Molekulová hmotnost

Znalost molekulové hmotnosti látky představuje pro chemika velmi důležitou informaci, která ho informuje o identitě látky. Běžně používané metody na stanovení molekulové hmotnosti jsou *ebulioskopie a kryoskopie*.

Ebulioskopie je metoda založená na skutečnosti, že s rostoucí koncentrací roztoku nedisociované látky se zvyšuje jeho teplota varu.

Kryoskopie naopak využívá snížení teploty tuhnutí roztoků v závislosti na jeho koncentraci. Častější použití nachází kryoskopie, neboť teplota tuhnutí je mnohem méně

ovlivněna změnami atmosférického tlaku než teplota varu. Navíc při nízkých teplotách nedochází k těkání rozpouštědla, takže je zaručena stálá koncentrace roztoku. Při použití kryoskopické metody je molekulová hmotnost látky dána vztahem:

$$M = K \frac{a \cdot 10^3}{b \cdot \Delta t}$$

a - počet gramů rozpuštěné látky
 b - počet gramů rozpouštědla
 K - kryoskopická konstanta
 Δt - snížení teploty tuhnutí

Kryoskopická konstanta K vyjadřuje snížení teploty tuhnutí roztoku ve stupních Celsia, způsobené rozpuštěním jednoho molu jakékoli sloučeniny v 1000 g rozpouštědla a je konstantní pro každé rozpouštědlo.

Molekulové hmotnosti plynů lze zjistit ve speciálních aparaturách, které umožňují stanovit přesně teplotu a tlak plynu. Při znalosti jeho objemu je možné vypočítat jeho molární hmotnost ze stavové rovnice pro ideální plyn. V poslední době je nejrozšířenější metodou na určení molekulové hmotnosti **hmotnostní spektroskopie**.

7.2 Chromatografické metody

Chromatografické metody se v laboratoři používají na čištění látek od příměsí, na oddělení dvou nebo více látek ze směsi nebo na rozdělení směsi na jednotlivé čisté složky. Jejich výhoda tkví především v možnosti čištění a dělení malých množství látek, tedy tehdy, jestliže je prakticky nemožné použít jiné metody dělení (krystalizace, destilace). Některé chromatografické metody je možné s výhodou použít k dělení směsí látek s vysokou teplotou varu nebo termicky nestabilních látek, protože dělení probíhá za laboratorní teploty.

Chromatografie je separační metoda založená na dělení složek směsi mezi dvě fáze, nepohyblivou (*stacionární*) a pohyblivou (*mobilní*). Díky rozdílné afinitě složek směsi k mobilní a stacionární fázi putují jednotlivé složky různou rychlostí ve směru pohybu mobilní fáze. Jako stacionární fáze se používají různé adsorbenty (silikagel, oxid hlinitý = alumina, aktivní uhlí), dále pak papír, iontoměnič nebo některé kapaliny zakotvené na vhodném pórovitém nosiči. Mobilní fází může být kapalina nebo plyn.

Chromatografické techniky lze dělit podle více kritérií. Jedno z dělení vychází z převažujících druhů interakcí, na základě kterých dochází k dělení látek. Složky směsi mohou být děleny na základě rozdílných rozdělovacích koeficientů při rozdělování mezi kapalnou stacionární a kapalnou mobilní fází (*rozdělovací chromatografie*), rozdílné adsorpce na povrch stacionární fáze (*adsorpční chromatografie*), rozdílné afinitě k nabitým skupinám na povrchu stacionární fáze (iontově výměnná chromatografie), rozdílné velikosti molekul při průchodu porézní stacionární fází (*gelově permeační chromatografie*) a selektivní afinitě biomolekul k určitým ligandům na povrchu stacionární fáze (*afinitní chromatografie*). Dále lze chromatografické techniky dělit podle skupenství mobilní a stacionární fáze.

Chromatografické metody jsou velice rozšířené v chemických laboratořích, užívá se jich jak k analýzám složení vzorků, tak k preparativnímu oddělování látek ze směsi. Tento text nepokrývá všechny analytické chromatografické techniky, které jsou však dostatečně popsány v učebnicích analytické chemie a instrumentální analýzy.

7.2.1 Tenkovrstvá chromatografie (TLC)


Tenkovrstvá chromatografie je v chemické laboratoři velice často užívanou metodou. Její hlavní předností je nízká cena, jednoduchost provedení a velká rychlost a účinnost dělení. Lze ji použít pro ověření identity a čistoty látek a určení složení směsí. V současné době jsou komerčně dostupné TLC chromatografické desky, obvykle o rozměrech 20 × 20 cm, u kterých je na podložní desku zhotovenou ze skla, hliníku nebo plastu nanášena tenká vrstva sorbentu (především oxidu křemičitého, oxidu hlinitého nebo celulózy) a pojiva (škrob, sádra).

Samotnou tenkovrstvou chromatografií lze provést na destičce o výšce asi 8 cm a šířce odpovídající počtu nanášených skvrn vzorků. Velikost těchto destiček lze snadno upravit, stříhání nůžkami vede k poškození vrstvy sorbentu, proto je vhodnější rozřezání desky ostrým nožem.

Mobilní fázi v TLC jsou organická rozpouštědla nebo jejich směsi. Složení mobilní fáze, které zajistí optimální dělení směsi, je potřeba zjistit experimentem a následnou optimalizací poměru rozpouštědel, je-li použita jejich směs. Obecně pro vrstvy silikagelu a aluminu platí, že pohyb pomalu unášené látky se urychlí přidáním polárnějšího rozpouštědla do mobilní fáze a naopak. Zhruba můžeme říci, že adsorpční schopnost organických látek na povrch silikagelu roste v tomto pořadí:

nasyčené uhlovodíky a jejich halogenderiváty < nenasycené uhlovodíky, alkenylhalogenidy < aromatické uhlovodíky, arylhalogenidy < uhlovodíky s více atomy halogenů < ethery < estery < aldehydy a ketony < alkoholy a fenoly < kyseliny a aminy

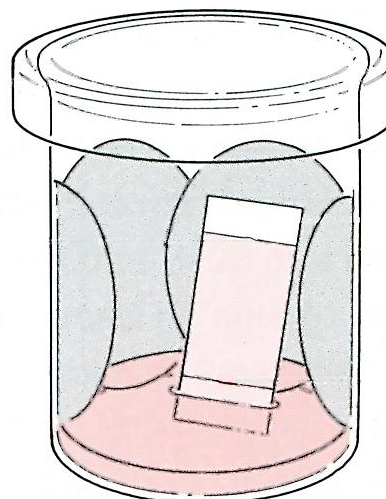
Eluční schopnost běžných rozpouštědel (jejich polarita) závisí na povaze stacionární fáze. Pro silikagel a aluminu roste přibližně v tomto pořadí:

	Silikagel	Alumina
Nepolární  Polární	cyklohexan	<i>n</i> -pentan
	<i>n</i> -pentan	cyklohexan
	toluen	toluen
	diethylether	diethylether
	ethyl-acetát	ethyl-acetát
	kyselina octová	methanol
	methanol	kyselina octová

Pokud narazíme na problém při hledání vhodného složení mobilní fáze, lze využít příruček věnovaných TLC [12].

Před vlastním stanovením na připravenou desku pro TLC vyznačíme měkkou tužkou asi 1 cm od spodního okraje startovací čáru, na kterou budeme nanášet analyzované roztoky. Při vyznačování startovní čáry a nanášení vzorku dbáme na to, abychom neporušili vrstvu sorbentu. Vzorky analyzovaných látek rozpustíme v malém objemu málo polárního rozpouštědla. Roztoky nanášíme na startovací čáru TLC destičku v dostatečně velkém odstupu jako jednotlivé skvrny pomocí tenkých kapilár, do kterých je roztok nasát díky kapilární síle. Když se koncem kapiláry s roztokem dotkneme povrchu TLC destičky, dojde k vsáknutí části roztoku do sorbentu a odpaření rozpouštědla. Podle potřeby můžeme toto nanesení opakovat ve stejném místě tak dlouho, až nanese dostatečné množství vzorku. Snažíme se, aby byl průměr skvrny vzorku co nejmenší a abychom neporušili vrstvu sorbentu. Pokud zvolíme k rozpuštění vzorku polární rozpouštědlo, může dojít při opakovaném nanášení vzorku k nežádoucímu vymytí látky k okrajům skvrny. Pro dosažení dobrého rozdělení látek bychom také měli nanášet takové množství vzorku, aby nedošlo k zahlcení stacionární fáze.

Poté se vloží TLC destička s nanesenými vzorky do vyvíjecí nádoby, na jejímž dně se nachází vyvíjecí činidlo (mobilní fáze). TLC destičku s nanesenými skvrnami vložíme do komůrky tak, aby byl dolní okraj ponořen v mobilní fázi alespoň 0,5 cm a destička byla opřena o stěnu komůrky. Hladina mobilní fáze na dně komůrky však nesmí sahat k samotným skvrnám na startu chromatogramu, aby nedocházelo k vymývání vzorku do mobilní fáze. Ihned po ponoření destičky do vyvíjecího roztoku se nádobka uzavře víkem, přičemž se prostor uvnitř nasýtí parami mobilní fáze. Pro dobré nasycení vnitřního prostoru komůrky je vhodné ji předem vyložit pruhy filtračního papíru a nechat sytit alespoň 30 minut. Po vložení ponoření destičky začne mobilní fáze díky kapilárním silám vzlínat vzhůru, během vyvíjení sledujeme pozici čela mobilní fáze a rovnoměrnost vzlínání kapaliny destičkou. Jakmile čelo mobilní fáze dosáhne vzdálenosti 1 cm od horního okraje TLC destičky, vyjmeme ji z komůrky a tužkou ihned poznačíme vzdálenost, kam dostoupila mobilní fáze, a necháme destičku vyschnout. Pokud došlo k nerovnoměrnému vzlínání mobilní fáze, získáme deformovaný chromatogram s posunutými skvrnami látek. V tomto případě je potřeba dělení opakovat.



Detekci barevných skvrn na chromatogramu můžeme provést přímo, bezbarvé látky je potřeba vizualizovat. Jedním ze způsobů je vystavení destičky parám jodu nebo její impregnace vhodným zvyrazňovačem. Nanesení se děje postříkáním destičky roztokem nebo jejím ponořením do roztoku.

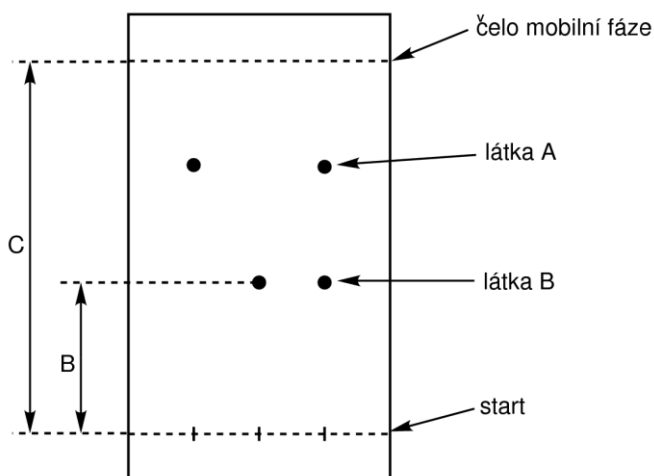
Následující tabulka uvádí nepoužívanější činidla k vizualizaci látek na TLC.

Činidlo	Použití	Složení
Fosfomolybdenová kyselina	Univerzální pro oxidovatelné látky.	Roztok 10 g fosfomolybdenové kyseliny ve 100 ml ethanolu. Pro vizualizaci skvrn je potřeba TLC desku zahřát.
Vanillin	Detekce širokého spektra organických látek.	Roztok 15 g vanillinu a 2,5 ml konc. H_2SO_4 ve 250 ml ethanolu.
$Ce(SO_4)_2$	Detekce širokého spektra organických látek.	15% vodný roztok H_2SO_4 nasycený $Ce(SO_4)_2$.
$KMnO_4$	Nenasycené uhlovodíky a látky snadno oxidovatelné.	Roztok 1,5 g $KMnO_4$, 10 g K_2CO_3 a 0,13 g KOH ve 200 ml vody.
I_2	Nenasycené a aromatické uhlovodíky a jejich deriváty.	Komora nasycená párami jodu za laboratorní teploty.
Ninhydrin	Aminokyseliny	Roztok 1,5 g ninhydrinu a 3 ml kys. octové ve 100 ml <i>n</i> -butanolu.
$FeCl_3$	Fenoly	1% roztok $FeCl_3$ v 50% vodném methanolu.

Vystavením TLC destičky UV záření vhodné vlnové délce, např. $\lambda = 366$ nm můžeme vybudit fluorescenci mnoha látek a látky lze tak detegovat jako jasné skvrny. Samotná stacionární fáze na TLC desce může obsahovat malé množství ZnS jako fluorescenční látku, jejíž fluorescenci lze vyvolat UV zářením o $\lambda = 254$ nm. TLC desky s takto modifikovanou vrstvou poznáme podle označení F_{254} . Přítomnost látky se v tomto případě projeví jako tmavá skvrna na světlém pozadí následkem zhášení fluorescence přítomnou látkou. Tato vizualizace se však nehodí pro látky, které nezháší fluorescenci, například organické látky bez násobných vazeb.

Při vizualizaci označíme pozice skvrn tužkou a pro jednotlivé skvrny vypočítáme hodnotu retenčního faktoru R_f . Retenční faktor je poměr vzdálenosti středu

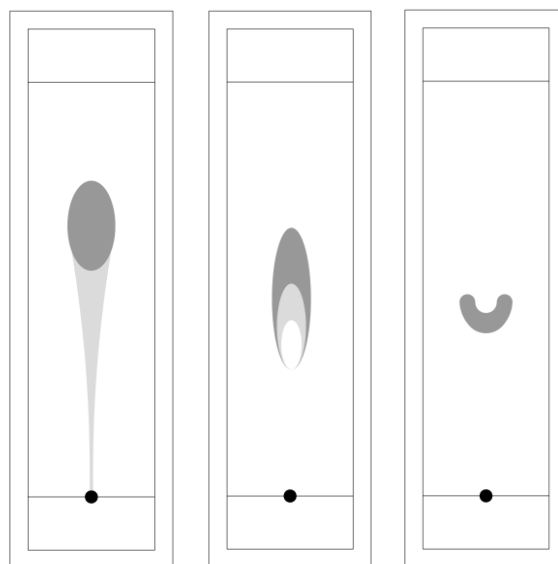
skvrny od startu ke vzdálenosti čela mobilní fáze od startu. Pro látku B na následujícím obrázku je $R_f = B/C$. Hodnota retenčního faktoru se proto musí pohybovat v rozmezí od 0 do 1. Hodnota R_f je závislá na povaze látky, mobilní a stacionární fáze, způsobu vyvíjení, teplotě a mnoha jiných faktorech a je obtížně přenosná a použitelná k identifikaci látek. Pokud však máme k dispozici standardy látek, které mohou být přítomny v analyzovaném vzorku,



Lze se o identitě jednoduše přesvědčit nanesením roztoků vzorku a standardu o přibližně stejných koncentracích na jednu TLC desku a vyvinutím chromatogramu vhodnou mobilní fází. V tomto případě je také vhodné nanést na start chromatogramu také směs standardu a vzorku.

Pozn: UV záření může vyvolat poškození zraku! K UV lampám přistupujeme s ochrannými brýlemi! Nikdy se nedíváme přímo do zdroje záření!

V praxi se můžeme často setkat s deformacemi tvaru skvrn na TLC chromatogramu. V prvním případě dochází k protažení skvrny, případně k tzv. *chvostování*. Jev je důsledkem zahlcení stacionární fáze vzorkem nebo nízké rozpustnosti vzorku v mobilní fázi. Nanesení menšího množství vzorku by mělo vést ke zlepšení tvaru skvrny. Skvrna ve tvaru půlměsíce otočeného vzhůru je typický pro látky silně kyselé (karboxylové kyseliny, fenoly) nebo silně zásadité (aminy), které se silně vážou ke stacionární fázi. Tvar skvrn lze vylepšit přidáním malého množství kyseliny mravenčí (dělení kyselých látek) nebo amoniaku (dělení bazických látek) do mobilní fáze. Skvrna ve tvaru půlměsíce otočeného dolů ukazuje na neopatrné nanášení vzorku na start chromatogramu, kdy došlo k porušení vrstvy sorbentu. V případě, že po nanášení vzorku na TLC destičku zvolíme roztok v příliš polárním rozpouštědle, dojde k vymytí vzorku k okraji skvrny. Na vyvinutém chromatogramu se pak setkáme s tvarem skvrny znázorněným na posledním obrázku (zcela vpravo).



Na čtvercové TLC desce lze uskutečnit *dvoudimenzionální tenkovrstvou chromatografii*, která je obzvláště vhodná pro dělení složitějších směsí látek s podobnými R_f . Chromatogram je vyvíjen dvakrát, přičemž směry vztlínání mobilní fáze jsou na sebe kolmé. K lepší separaci látek přispívá možnost vyvíjet TLC chromatogram pomocí dvou rozdílných mobilních fází. Prakticky postupujeme tak, že na start, který je vzdálený 1 cm od obou krajů, nanese vzorek, chromatogram vyvineme s jednou mobilní fází. Po vysušení chromatogram otočíme o 90° a necháme vyvíjet druhou mobilní fází, přičemž do mobilní fáze ponoříme hranu čtverce, podél které došlo k rozdělení vzorku při prvním vyvíjení.

Pomocí dvoudimenzionální TLC lze také odhalit, zda se některá ze složek vzorku na vrstvě sorbentu nerozkládá. Pokud budeme vyvíjet TLC v obou směrech stejnou mobilní fází, měly by skvrny všech látek ležet na diagonále. Skvrny mimo diagonálu patří produktům rozkladu.

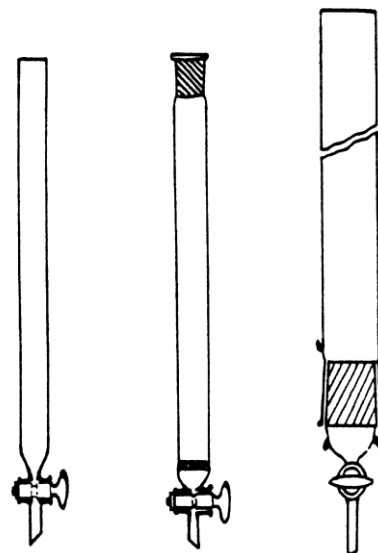
Kromě analytické tenkovrstvé chromatografie známe také její preparativní podobu, která slouží k separaci větších množství látky ze směsi. Také pro preparativní TLC jsou komerčně dostupné desky s různými nosiči. Preparativní TLC desky mají obvykle rozměry

25 × 25 cm, tloušťka vrstvy sorbentu se pohybuje v rozmezí 0,5-2 mm. V případě preparativní TLC je vzorek nanášen na celou startovní čáru. Po vyvinutí chromatogramu jsou jednotlivé pásy složek směsi identifikovány, sorbent je z pásů vyškrábán a látka ze sorbentu vyextrahována. Preparativní TLC je vhodná k dělení směsí o hmotnosti maximálně několika desítek miligramů.

7.2.2 Sloupcová chromatografie

Sloupcová chromatografie primárně není metodou zcela vhodnou pro identifikaci látek. Jde především o preparativní a čisticí metodu. Avšak vzhledem k principu metodiky, je zde zařazena do komplexu ostatních chromatografických metod, neboť i tato metoda může být po dostatečně účinné separaci látek pro identifikaci látek použita.

Tento typ chromatografie se provádí ve vertikálně upevněných skleněných kolonách, což jsou trubice ukončené kohoutem, které umožňují zachytit stacionární fázi (sorbent) ve tvaru sloupce. Dolní konec chromatografické kolony je přehrazen fritou nebo je zúžená část ucpána vatou a sloupec sorbentu je převrstven mořským pískem.



Složení mobilní fáze můžeme optimalizovat pomocí tenkovrstvé chromatografie na destičkách, které nesou stejný sorbent, jaký chceme použít k plnění sloupce. Oblíbená mobilní fáze použitelná pro dělení organických látek, se kterou můžeme začít hledání, je směs hexanu nebo petroletheru a ethyl-acetátu. Vhodná mobilní fáze by měla na TLC desce dělit složky směsi, přičemž R_f složek, které nás zajímají, by mělo být kolem 0,2 – 0,3. Komerčně dodávaná rozpouštědla často obsahují malá množství netěkavých nečistot, které by po odpaření mobilní fáze mohly kontaminovat požadovanou látku. Proto je vhodné všechna rozpouštědla před jejich použitím jako mobilní fáze predestilovat.

Jako stacionární fáze se obvykle využívá silikagel, méně často alumina nebo celulóza. Aktivita silikagelu, tedy množství aktivních míst přístupných pro molekuly separovaných látek, závisí na obsahu vody v sorbentu. Aktivitu silikagelu lze zvýšit jeho zahřátím na 150 °C po dobu několika hodin. Pro sloupcovou chromatografii je vhodný silikagel s úzkou distribucí velikosti zrn, obvykle se užívá silikagel s velikostí zrn 40-60 μm (mesh 60). Při provádění sloupcové chromatografie obvykle používáme množství silikagelu odpovídající přibližně třiceti až padesátinásobku hmotnosti separované látky. Při práci se silikagelem se snažíme vyhnout vdechování jeho prachu!

Alumina obvykle obsahuje velké množství aktivních míst, její aktivita je často naopak snižována mícháním s vodou. Podle obsahu vody rozlišujeme několik stupňů aktivity aluminu.

Stupeň aktivity aluminu	I	II	III	IV	V
Obsah vody	0,00 %	3,00 %	6,00 %	10,00 %	15,00 %

Plnění chromatografické kolony je náročná a pro separaci látek rozhodující operace. Náplň kolony musí tvořit pravidelný, homogenní sloupec bez bublin a trhlin. Nerovnoměrné rozložení sorbentu má za následek rozmytí zón látek a tím ztěžuje jejich oddělení. Rozměry kolony volíme tak, aby po jejím naplnění zůstal nad sloupcem dostatečně velký prostor pro nalití zásoby mobilní fáze.

Existují dva základní způsoby plnění chromatografických kolon.

- První metoda spočívá v plnění kolony suspenzí sorbentu v mobilní fázi. Prakticky se postupuje tak, že si připravíme suspenzi sorbentu ve zvolené mobilní fázi, suspenzi zbavíme bublinek vzduchu a necháme vychladnout, pokus se směs rozpouštědel po smíchání se sorbentem zahřála. Následně kolonu částečně naplníme mobilní fází, do ní poté opatrně lijeme přes násypku nebo nálevku se širokým stonkem řídkou suspenzí sorbentu v rozpouštědle. Suspenzi poté necháme v koloně pomalu usazovat. Pravidelnost sedimentace lze podpořit tím, že otevřeme spodní kohout a necháme rozpouštědlo z kolony odtékat. Po důkladném usazení náplně kolony pokryjeme sloupec kolečkem filtračního papíru a vrstvou mořského písku vysokou asi 0,5 cm. Při všech operacích dbáme na to, aby sloupec nevyschl a nedošlo tak ke znehodnocení naplněné kolony!
- Druhá metoda plnění je vhodná pro těžké sorbenty, jako je například alumina. V tomto případě postupujeme tak, že do kolony naplněné mobilní fází sypeme pozvolna sorbent, který necháme sedimentovat. Pokud s chromatografickou kolonou nepracujeme, uzavřeme ji zábrusovou zátkou, aby mobilní fáze nevysychala. Abychom dosáhli co nejlepší dělicí účinnosti, udržujeme naplněnou chromatografickou kolonu v dostatečné vzdálenosti od zdrojů tepla, také ji nevystavujeme přímému slunečnímu světlu.

Po naplnění kolony otevřeme kohout a necháme odtékat mobilní fázi tak dlouho, až vyschne mořský písek na sloupci sorbentu. Pozor, nesmí dojít k vyschnutí samotného sorbentu! Poté se na mořský písek rovnoměrně nanese co nejkoncentrovanější roztok dělené směsi v mobilní fázi, otevřeme kohout a opět necháme vyschnout mořský písek. Následně mořský písek opatrně převrstvíme mobilní fází. Opět otevřeme kohout a postup ještě několikrát opakujeme, až dojde k vymytí látky z písku a jejímu vsáknutí do sloupce. V tomto okamžiku můžeme sloupec převrstvit větším množstvím mobilní fáze a začít s chromatografickým dělením. Otevřeme kohout kolony a vycházející mobilní fázi zachycujeme do čisté kádinky nebo jiné nádoby. V ideálním případě by měla kapalina proudit v celém průřezu sloupce stejně rychle a dělicí se látky by měly vytvářet pásy. Průchod mobilní fáze sloupcem urychlíme mírným natlakováním. Pokud nedělíme barevné látky,

a v koloně nejsou patrné pásy složek, jímáme vytékající kapalinu po frakcích o malém objemu, jejichž objem volíme podle velikosti samotné kolony.

Frakce pak analyzujeme vhodnou metodou (například pomocí TLC nebo plynové chromatografie) a zjišťujeme v nich přítomnost jednotlivých látek.

Frakce obsahující jednu látku spojíme a rozpouštědla odpaříme na rotační vakuové odparce.

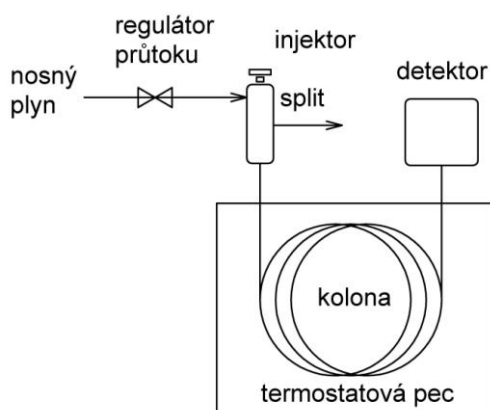
7.2.3 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie (GC – *gas chromatography*) je rozšířená a oblíbená chromatografická metoda, která je použitelná pro dělení a analýzu až 20 % všech známých chemických sloučenin. Mezi základní vlastnosti, které musí mít sloučenina, aby mohla být dělena plynovou chromatografií, patří vysoká tenze par látky při teplotě 400 °C nebo menší a tepelná stálost při těchto teplotách. Plynová chromatografie je především analytickou technikou, její preparativní aplikace jsou vzácné.

Mobilní fází je plyn, který se v plynové chromatografii označuje jako nosný plyn. Stacionární fází je buď netěkavá kapalina (rozdělovací chromatografie) nebo méně často pevná látka (adsorpční chromatografie). Plynný vzorek může být přímo vnesen do proudu mobilní fáze, kapalně a pevné vzorky je potřeba nejdříve převést do plynné fáze rychlým odpařením za vysoké teploty v injektoru přístroje.

Následující obrázek ukazuje blokové schéma plynového chromatografu, reálný přístroj je znázorněn v Příloze 7-3.

Vzorek je vstřikován pomocí speciální stříkačky do injektoru, který je vyhříván obvykle na 150 – 300 °C, zplyněný vzorek je poté unášen proudem nosného plynu do chromatografické kolony. Součástí injektoru je také dělič toku (angl. *split*), který umožňuje odvést pryč část nosného plynu se vzorkem ještě před jejich vstupem do kolony. Dělení toků plynů má především za úkol zabránit zahlcení tenkých kapilárních kolon vzorkem, což vede ke špatnému dělení a deformacím tvaru piků. Doporučený „*splitovací poměr*“, tedy poměr toku plynu kolonou a děličem toku, závisí na vnitřním průměru chromatografické kolony koncentraci vzorku.



Naprostá většina současných plynových chromatografů využívá kapilárních kolon o vnitřním průměru 0,1 – 0,5 mm a délce obvykle 15 – 60 m. Vnitřní stěna kapiláry je potažena tenkým filmem stacionární fáze, což bývá netěkavá kapalina, obvykle odvozená od polysiloxanů. Pro tyto kolony také platí, že jsou z nich látky vymývány přibližně v pořadí odpovídající jejich těkavosti. Chromatografická kolona je umístěna v termostátovaném prostoru, který umožňuje kolonu temperovat na nastavenou teplotu případně během analýzy vzorku teplotu podle nastaveného programu měnit. Aplikace teplotního gradientu během

analýzy má velký význam při dělení směsí látek lišících se těkavostí, kdy zvýšením teploty můžeme urychlit pohyb méně těkavých složek.

Následující tabulka shrnuje základní vlastnosti nejčastěji používaných nosných plynů v plynové chromatografii.

Nosný plyn	Výhody	Nevýhody
Dusík	nízká cena, nízké riziko v případě úniku	nízká separační účinnost
Vodík	vysoká separační účinnost, nízká cena	vysoké riziko v případě úniku
Helium	velmi dobrá separační účinnost, nízké riziko v případě úniku	vysoká cena

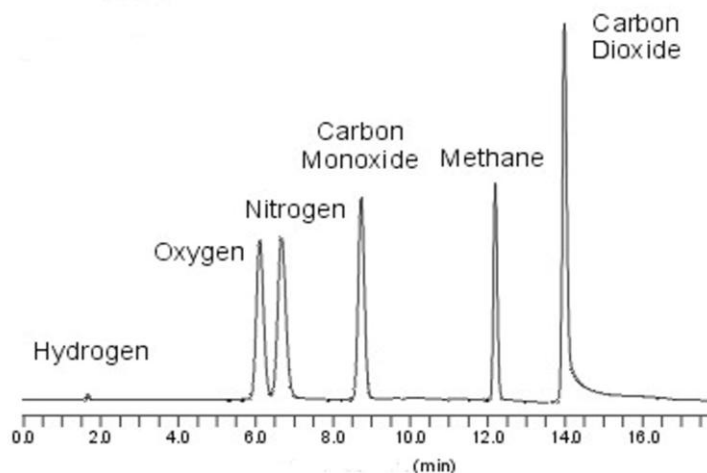
Účinnost chromatografického dělení látek závisí na volbě typu mobilní a stacionární fáze a také na rychlosti pohybu mobilní fáze. Optimální rychlost průtoku nosného plynu kapilární kolonou se pohybuje v desítkách cm s^{-1} . Klesá v tomto pořadí: $\text{H}_2 > \text{He} > \text{N}_2$.

Ke konci chromatografické kolony je připojen detektor, který registruje chemické látky vymývané z kolony. Signál z detektoru je zaznamenáván počítačem, výsledkem analýzy je chromatogram, což je záznam odezvy detektoru na čase. Existuje řada detektorů:

- *Plamenově-ionizační detektor (FID)* mezi nejpoužívanější. Výstup z chromatografické kolony je vnášen do hořáku a v prostoru plamene je měřena vodivost. Pokud plyn vycházející z kolony obsahuje spalitelnou látku, dojde jejím hořením k vzniku iontů a tím ke zvýšení vodivosti plamene. Výhodou FID je jeho vysoká citlivost, nevýhodou nemožnost registrovat nehořlavé látky.
- *Hmotnostní detektor.* Plynový chromatograf může být vstupem mnoha typů hmotnostních spektrometrů (MS). Velkou výhodou hmotnostní detekce je její citlivost a možnost identifikace látek obsažených ve vzorku na základě jejich hmotnostního spektra. Můžeme rozlišit několik typů hmotnostních spektrometrů podle fyzikálního principu měření. Obecně lze říci, že všechny metody jsou založeny na ionizaci molekul a jejich následné separaci podle hmotnosti při pohybu v elektrickém poli, v magnetickém poli nebo v kombinaci těchto polí. Vnitřní prostory hmotnostních spektrometrů jsou vyčerpány do vysokého vakua, aby se zabránilo nežádoucím kolizím iontů s molekulami plynu. Hmotnostní detektor vyžaduje použití helia jako nosného plynu.
- *Teplně vodivostní detektor (TCD, katarometr)* je nedestruktivním typem detektoru, látka může být po průchodu detektorem izolována. Hlavní součástí tohoto detektoru je spirála zhotovená z materiálu, jehož vodivost se výrazně mění s teplotou. Spirálou prochází konstantní elektrický proud, který ji vyhřívá na určitou teplotu, a kolem spirály prochází proud plynu vycházející z chromatografické kolony. Pokud se v plynu

objeví příměs jiné látky, dojde ke změně jeho tepelné vodivosti a tím i ke změně teploty a vodivosti odporové spirály. Nevýhodou tohoto typu detektoru je jeho nízká citlivost a naopak vysoká citlivost ke změnám průtoku samotného nosného plynu.

Následující obrázek zachycuje typický chromatogram znečištěného vzduchu získaný plynovou chromatografií.



Charakteristikou látky za daných experimentálních podmínek je její retenční čas t_r , který odpovídá poloze vrcholu píku. Podobně jako R_f , závisí t_r na mnoha podmínkách, avšak díky tomu, že plynový chromatograf umožňuje velice dobře kontrolovat nejdůležitější parametry (průtok nosného plynu, teplota), neměla by se hodnota t_r výrazně měnit při analýzách na jednom přístroji nebo na jiném přístroji při použití stejné chromatografické kolony a nastavení stejných parametrů. Pokud analyzujeme roztok látek, obvykle se rozpouštědlo

v chromatogramu objeví jako první a největší pík, jehož retenční čas bude velmi blízký mrtvému času kolony, tedy času, který potřebuje nosný plyn (nebo látka, která se v koloně nezadržuje) k průchodu celou kolonou.

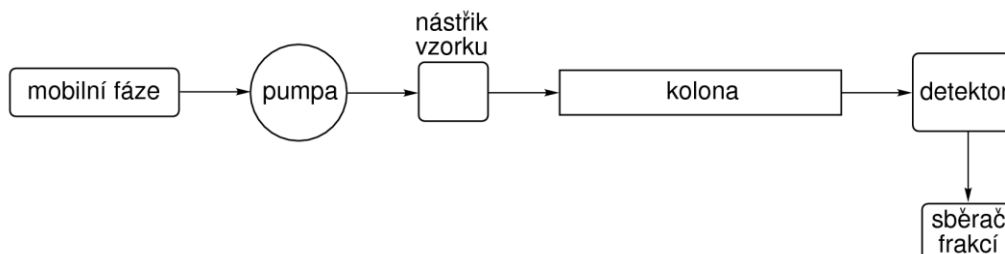
Velikost píku, respektive plocha pod tímto píkem, je u většiny detektorů přímo úměrná množství látky ve vzorku. Konstanta úměrnosti mezi odezvou a koncentrací se však může lišit pro různé látky, proto je pro kvantitativní vyhodnocení chromatogramu vždy potřeba provést kalibraci přístroje a stanovit pro analyzované látky tuto konstantu úměrnosti. Například odezva uhlovodíků v plamenově-ionizačním detektor je roste lineárně s počtem atomů uhlíku v molekule, ale uhlovodík poskytuje vyšší odezvu než karboxylová kyselina se stejným počtem atomů uhlíku.

7.2.4 Kapalinová chromatografie

S *kapalinovou chromatografií* se můžeme setkat v analytické podobě (HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*) nebo v jejím preparativním provedení. Z hlediska povahy mobilní a stacionární fáze rozlišujeme kapalinovou chromatografií s normální a reverzní fází. Chromatografie s normální fází využívá jako mobilní fázi lipofilní organická rozpouštědla a jako stacionární fázi sorbenty s hydrofilním povrchem (silikagel, alumina).

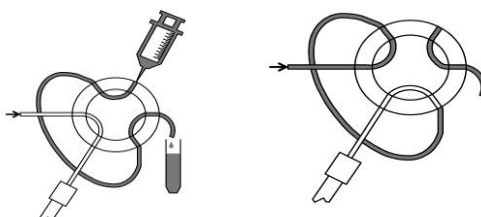
Varianta s reverzní fází je založena na kombinaci hydrofilní, často vodu obsahující, mobilní fáze a nepolární lipofilní stacionární fáze.

Blokové schéma běžného kapalinového chromatografu je zachyceno na následujícím obrázku.



Jako mobilní fáze obvykle slouží směs více rozpouštědel, při použití reverzní fáze může být mobilní fáze pufrována. Složky mobilní fáze jsou obvykle čerpány ze zásobních nádob do dávkovače a mísiče, který lze naprogramovat a lze během analýzy složení mobilní fáze měnit. Pro správnou funkci přístroje je potřeba provést odplynění mobilní fáze, většinou se tak děje v zařízení předřazeném pumpě. Náplň chromatografické kolony klade protékající mobilní fázi velký odpor, proto pumpa běžně pracuje při tlacích v desítkách MPa. Nástřik vzorku do proudu mobilní fáze se děje pomocí šesticestného kohoutu s dávkovací smyčkou. Při dávkování se nejdříve naplní smyčka vzorkem a poté se otočením kohoutu přepne proud mobilní fáze do smyčky se vzorkem.

Velikost dávkovací smyčky určuje objem vzorku vneseného do proudu mobilní fáze – viz následující obrázek.



Vnitřní průměry analytických HPLC kolon jsou obvykle od 2 do 10 mm, délka se pohybuje v rozmezí 10 – 25 cm. Náplň kolon s reverzní fází je většinou založena na silikagelu s velikostí zrn 5 – 10 μm , jehož povrch je modifikován lipofilními organickými skupinami, které mohou obsahovat různé funkční skupiny a tím modifikovat selektivitu stacionární fáze.

Detekce látek vycházejících z kolony může probíhat na základě optických metod (měření UV absorpce, fluorescence, indexu lomu) nebo elektrochemicky. Stále většího rozšíření dosahují kapalinové chromatografy spojené s různými typy hmotnostních spektrometrů.

Pokud slouží kapalinový chromatograf k preparativnímu dělení látek, je obvykle za detektor zařazen jímač frakcí, který může automaticky jímat frakce o zadané velikosti, nebo může přepínat mezi frakcemi podle signálu přicházejícího z detektoru.

8 VAKUUM V CHEMICKÉ LABORATOŘI

V chemické laboratoři se poměrně často setkáváme s potřebou pracovat při tlacích nižších, než je tlak atmosférický, tedy za podtlaku. Je-li podtlak dostatečně velký, hovoříme o vakuu. S využitím vakua provádíme např. podtlakovou filtraci, vakuovou destilaci či sublimaci, vakuum je nezbytné rovněž při anaerobních pracovních technikách typu vakuové linky a Schlenkových nádobek. Určité problémy s jeho využíváním však přináší skutečnost, že vakuum může být různě hluboké, poněvadž atmosférický tlak soudobá vakuová technika dokáže snížit minimálně o 10 řádů, a že různé rozsahy vakua je třeba generovat a měřit odlišnými způsoby. Všechny otázky spojené s generací i měřením nízkých tlaků a chováním plynů za těchto podmínek jsou předmětem zájmu vakuové fyziky a pro chemika většinou není zapotřebí ovládat tuto problematiku v tak širokém rozsahu. Na druhé straně by však měl mít alespoň základní vědomosti o vakuové technice, aby se orientoval v široké nabídce vývěv, vakuometrů a dalších komponent vakuových systémů a byl schopen sestavit z nich jednoduché vakuové aparatury a využívat je pro chemické účely. Následující kapitola může sloužit jako úvod do této problematiky.

8.1 Tlak a jeho jednotky, rozdělení vakua podle velikosti tlaku a základní pojmy vakuové techniky

Neuspořádaný tepelný pohyb molekul či atomů plynu vede k jejich neustálým nárazům na stěny nádoby, v nich je plyn uchovávan, a ty se projevují jako tlak plynu na stěny. **Tlak** je fyzikální veličina a je definován jako poměr velikosti síly F a plochy S , na niž síla F působí, $p=F/S$. Hlavní jednotkou tlaku v soustavě SI (v ČR platná od r. 1991) je pascal, což je tlak, kdy na plochu jednoho m^2 kolmo působí rovnoměrně rozložená síla jednoho newtonu. Vyjádřeno v základních jednotkách SI má tedy rozměr $1 \text{ Pa} = \text{N}/\text{m}^2 = \text{kg m s}^{-2}/\text{m}^2 = \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$. V technice se pro vyšší tlaky často používají násobky této jednotky: kPa a MPa. V průběhu doby byla ovšem zavedena celá řada dalších jednotek tlaku, jako jsou bar, fyzikální atmosféra (atm) či Torr. Vzájemný převod mezi nejběžnějšími jednotkami tlaku zachycuje Tab. 8-1.

Tab. 8-1 Převodní vztahy mezi jednotkami tlaku

	Pa	mbar	Torr	atm
Pa	1	$1 \cdot 10^{-2}$	$7,5006 \cdot 10^{-3}$	$9,8692 \cdot 10^{-6}$
mbar	10^2	1	0,75006	$9,8692 \cdot 10^{-4}$
Torr	133,322	1,33322	1	$1,3158 \cdot 10^{-3}$
atm	$1,01325 \cdot 10^5$	1013,25	760	1

Ve vakuové technice zaujímá určité zvláštní postavení jednotka torr. Je to tlak, jenž je roven hydrostatickému tlaku, vyvolanému sloupcem rtuti o výšce 1 mm, $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Hg}$, a podle definice je to současně $1/760$ hodnoty fyzikální atmosféry. Ačkoliv již nepatří mezi platné jednotky, pro názornost definice a tudíž i představy o skutečné velikosti uvažovaného tlaku, přetrvává její používání a zejména v chemických publikacích autorů z anglosaských zemí se můžeme stále setkat s vyjadřováním velikosti vakua v mm Hg. V těchto učebních textech budeme z důvodu procvičování převodů jednotek pro oblast nízkého vakua uvádět tlak převážně v Torr nebo mbar, zatímco tlaky ve středním a vysokém vakuu budou vyjadřovány hlavně v Pa.

Ve fyzice i technice hovoříme o vakuu ve vymezeném uzavřeném prostoru, je-li v něm tlak plynů výrazně nižší, než je okolní atmosférický tlak, přičemž není vymezeno, o kolik či kolikrát má tlak být nižší. Avšak vzhledem k okolnosti, že rozdílná úroveň vakua vyžaduje jeho vytváření různými typy vývěv, jeho měření odlišnými vakuometry, jež jsou založeny na rozdílných fyzikálních principech a odlišnou konstrukci odpovídajících vakuových aparatur, rozlišujeme vakuum na několik úrovní podle rozsahu dosahovaného podtlaku (Tab. 8-2).

Tab. 8-2 Orientační rozdělení úrovní vakua podle rozsahu tlaků a jejich typické aplikace

Úroveň vakua	Rozsah tlaků p / Torr	Využití v chemické laboratoři
Nízké	$10^2 - 1$	podtlaková filtrace, vakuová destilace, sušení ve vakuu
Střední	$1 - 10^{-3}$	technika Schlenkových nádobek, evakuace přestupních komor rukavicových boxů
Vysoké	$10^{-3} - 10^{-7}$	technika vakuové linky, Dewarovy nádoby, molekulová destilace a sublimace
Ultravysoké (UHV)	$10^{-7} - 10^{-12}$	rentgenové lampy, hmotnostní spektrometry, elektronové mikroskopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie (ESCA)

Jak je patrné, v chemických laboratořích je většinou využíváno nízké a střední vakuum, zatímco s vysokým vakuem se setkáváme pouze u speciálních pracovních technik a UHV je nezbytné pro provoz některých přístrojů. V následující kapitole se proto orientačně seznámíme s některými postupy, jimiž se vakuum vytváří. Ještě předtím si však stručně vysvětlíme některé důležité pojmy vakuové techniky, které nám umožní lépe pochopit proces vytváření vakua.

Protože vytváření vakua znamená snižování tlaku ve vakuovém systému, je zřejmé, že důležitým faktorem ovlivňujícím rychlost tohoto procesu bude charakter toku čerpaného plynu. Reálná vakuová aparatura je zpravidla tvořena různými nádobami, jež jsou navzájem propojeny trubicemi s ventily nebo kohouty a jsou čerpány vývěvou. Čerpaný plyn tedy

většinou poteče trubicemi kruhového průřezu a přitom bude ve ventilech či kohoutech procházet krátkými zúženými úseky. Z hydrodynamických zákonů vyplývá, že průtok plynu bude tím snazší, čím budou mít trubice větší vnitřní průměr, kdežto s rostoucí délkou potrubí L lze očekávat nárůst jeho odporu, jenž bude průtok zpomalovat. V případě plynů však způsob proudění závisí také na úrovni vakua čili na tlaku plynu, popř. na tlakovém gradientu.

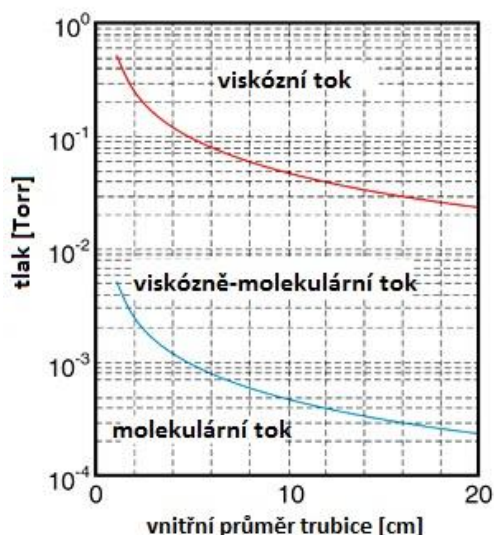
Existují tři základní typy toku plynu: *turbulentní*, *viskózní neboli laminární a molekulární*, které lze charakterizovat rozdílnými hodnotami tzv. *Knudsenova čísla* $K_n = l_{\text{stř}}/d$, kde $l_{\text{stř}}$ je střední volná dráha molekul čerpaného plynu a d je vnitřní průměr potrubí. Střední volná dráha je průměrná délka dráhy, kterou molekula urazí mezi dvěma po sobě jdoucími srážkami jinými molekulami. S postupně klesajícím tlakem se $l_{\text{stř}}$ prodlužuje, takže její délka je nepřímo úměrná tlaku. Jak se velikost $l_{\text{stř}}$ mění v rozmezí tlaku $760 - 1 \cdot 10^{-6}$ Torr ukazují Tab. 8-3.

Tab. 8-3 Závislost počtu molekul N v 1 cm^3 a hodnoty jejich $l_{\text{stř}}$ na tlaku plynu

p / Torr	p / Pa	N / cm^{-3}	$l_{\text{stř}}$ / cm
760	$1,01 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^{19}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
1	$1,33 \cdot 10^2$	$3,25 \cdot 10^{16}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$3,25 \cdot 10^{13}$	5,1
$1 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,25 \cdot 10^{10}$	$5,1 \cdot 10^3$

Zahájíme-li čerpání aparatury, v níž je vzduch při atmosférickém tlaku, jeho proudění je zprvu turbulentní, doprovázené vznikem vírů a smyček zpětného toku. Proud plynu je přitom úměrný jeho tlaku. V takovém proudění existuje větší pravděpodobnost srážek mezi molekulami plynu navzájem než nárazů molekul na stěnu trubice. Poklesne-li tlak pod přibližně 20 kPa, turbulentní proudění přejde na viskózní tok, kdy $l_{\text{stř}} \leq d/100$, což při průměrech trubic užívaných na chemických vakuových aparaturách odpovídá tlakům cca 20 kPa – 10^{-1} Pa. Protože proudění plynu je zpomalováno třením o stěny trubice, je v jejich blízkosti rychlost pohybu nejnižší a směrem k ose trubice se zvětšuje. Jelikož tato změna rychlosti závisí na viskozitě plynu, označuje se proudění jako viskózní a $K_n < 10^{-2}$. Při viskózním toku jsou vzájemné srážky molekul plynu i jejich nárazy na stěny stejně pravděpodobné.

Jestliže přibližně platí $d \cong l_{\text{stř}}$, uplatňují se jak viskózní, tak i nově se objevující molekulární proudění, takže hovoříme o viskózně-molekulárním toku. Jeho rozsah přibližně vymezuje nerovnost $1 > K_n > 10^{-2}$. Poklesne-li tlak ještě více a střední volná dráha molekul je delší než průměr potrubí, $K_n > 1$ a ke kolizím mezi molekulami plynu již prakticky nedochází. Pro běžnou světlost potrubí to odpovídá tlakům nižším než 10^{-1} Pa, kdy je vodivost trubice určena pouze jejími rozměry a nezávisí na tlaku. Názorně toto vymezení existence jednotlivých druhů toku plynu vzhledem k vnitřnímu průměru potrubí a tlaku plynu zachycuje graf na Obr. 8-1.



Obr. 8-1 Oblasti existence tří základních typů toku plynu jsou vymezeny velikostí d a p

Ve vakuové technice se používá dvojitý způsob vyjádření rychlosti průtoku plynu:

- rychlost hmotnostního průtoku Q (angl. *throughput* or *mass flow rate*) je definován jako součin tlaku a objemu plynu, který zvoleným místem proteče za jednotku času $Q = pV/t$ [Torr dm³ s⁻¹] nebo např. [Pa m³ s⁻¹]. Používá se rovněž k vyjádření velikosti natékání plynu netěsností vakuové aparatury.
- rychlost objemového toku S (angl. *volumetric flow rate*) je vyjádřena objemem plynu prošlým za jednotku času $S = V/t = Q/p$ [dm³ s⁻¹] nebo [m³ hod⁻¹]. Srovnávat lze pouze hodnoty S , jež se vztahují k témuž tlaku. Ve stejných jednotkách se rovněž vyjadřuje čerpací rychlost vývěv – viz Obr. 8-5 a Obr. 8-8.

Jedním z klíčových pojmů vakuové techniky je *vakuová vodivost* C , která se vztahuje k potrubí, ventilům, a jiným prvkům vakuových systémů. Je určena vztahem:

$$C = \frac{Q}{p_1 - p_2}, \text{ kde } p_1 = \text{tlak plynu na vstupu a } p_2 = \text{tlak na výstupu z trubice či jiného prvku.}$$

Jednotky vodivosti i rychlosti objemového toku jsou shodné, avšak vakuová vodivost není skutečný průtok plynu, nýbrž pouze schopnost takový průtok umožnit (tzv. *pasivní tok*). Při konstrukci vakuových aparatur je nutné dbát nejen o jejich dobrou těsnost, ale také o sladění čerpací rychlosti vývěvy s vodivostí vakuového systému. Sestává-li takový systém z n prvků o různé vodivosti zapojených za sebou, je jeho celková vodivost C_t dána rovnicí

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n}, \text{ kdežto úhrnnou vodivost paralelně řazených prvků lze vyjádřit jejich}$$

součtem $C_t = C_1 + C_2 + \dots + C_n$.

Pro výpočet vodivosti potrubí či otvorů byly odvozeny vztahy, které se liší podle charakteru toku plynu a tudíž tlaku, při němž čerpání probíhá. Pro čerpání vzduchu v oblasti viskózního toku při 293 K např. platí:

$$C_v = 2,16 \cdot 10^4 \frac{r^4 p_{stř}}{L}$$

kde $r[\text{m}]$ = poloměr otvoru trubice, $L[\text{m}]$ =délka trubice a $p_{stř} = (p_1 - p_2)/2$. Pro jiné plyny je numerický koeficient odlišný, poněvadž mají jinou viskozitu.

Naproti tomu, vodivost trubice při molekulárním toku a 293 K vyjadřuje rovnice:

$$C_M = 9,67 \cdot 10^2 \frac{r^3}{L}$$

Vodivost tedy již nezávisí na tlaku čerpaného plynu, ale výhradně na geometrii uvažované části vakuového systému. Je přímo úměrná třetí mocnině vnitřního poloměru trubice a nepřímo úměrná její délce. Z toho vyplývá, že při tlacích $p \leq 10^{-3}$ Torr lze dosáhnout dobré vakuové vodivosti, konstruujeme-li aparaturu s co nejkratším potrubím o co největší světlosti a osazujeme ji kohouty velkým průměrem vrtání jádra, resp. ventily s velkým otvorem sedla. Vliv světlosti potrubí na rychlost čerpání názorně dokumentují následující údaje převzaté z literatury, kde t je skutečně změřená doba potřebná ke snížení tlaku z $1 \cdot 10^{-2}$ na $1 \cdot 10^{-3}$ Torr v nádobě o objemu 5 dm^3 , jež je s vývěvou spojena trubicí o délce 500 mm.

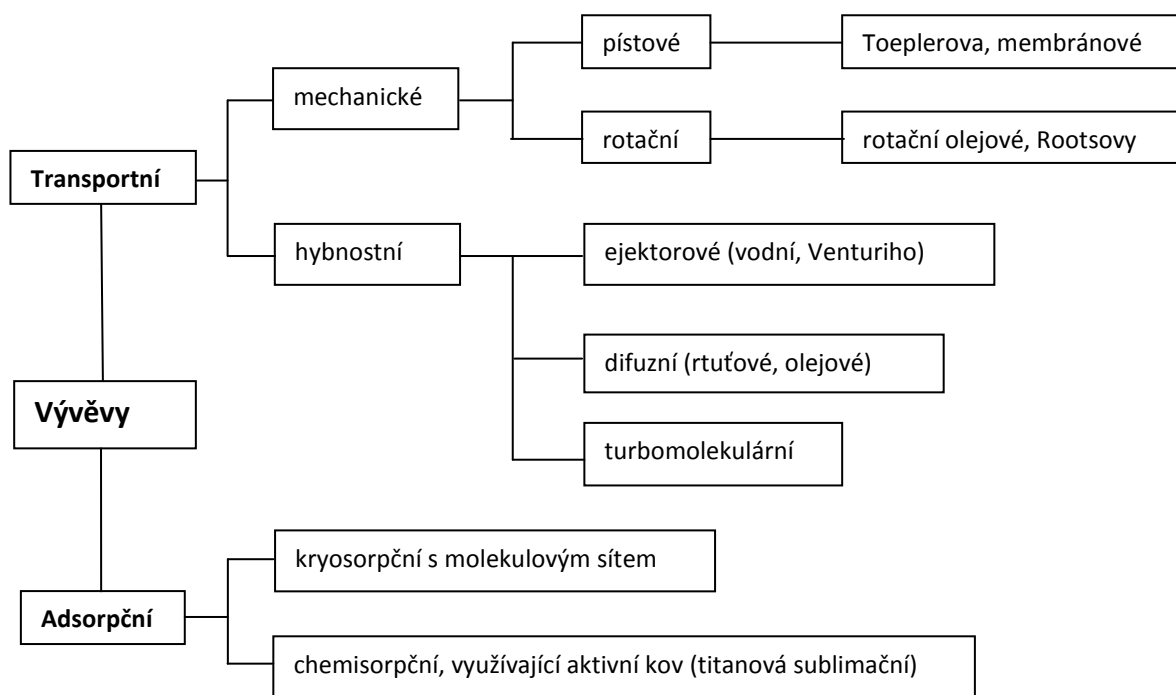
Délka trubice L / mm	0	500	500	500	500
Vnitřní \varnothing trubice $2r$ / mm	20	20	20/7,3 ^{a)}	10	3
t / s	14,3	21,5	30,8	64	1800

^{a)} 7,3 mm je průměr vrtání vakuového kohoutu umístěného v polovině délky trubice

8.2 Vytváření vakua, druhy vývěv a jejich charakteristiky

V uzavřeném prostoru vytváříme, čili generujeme, vakuum odčerpáváním přítomných plynů prostřednictvím vývěv. Podle pracovního principu lze vývěvy rozdělit na transportní a adsorpční. Transportní vývěvy můžeme dále dělit na vývěvy mechanické, u nichž se periodicky mění objem jejich pracovní komory a vývěvy hybnostní, ve kterých je molekulám plynu mechanicky předáván impuls, jenž usměrňuje jejich pohyb směrem ven z čerpaného prostoru. V obou případech odčerpávané molekuly plynu procházejí vývěvou, zatímco u adsorpčních vývěv jsou v důsledku fyzikální sorpce nebo chemisorpce zachycovány uvnitř vývěvy. Další dělení uvedených kategorií zachycuje níže uvedený diagram.

Transportní vývěvy, které odčerpáný plyn okamžitě vypouštějí do atmosféry, jsou schopny pracovat kontinuálně, kdežto adsorpční vývěvy, v nichž se plyn postupně hromadí, mají jen omezenou kapacitu, a proto pracují v cyklech. Další rozdíl mezi jednotlivými druhy vývěv představuje skutečnost, že jenom některé jsou schopny čerpat již od atmosférického tlaku (760 Torr), zatímco ostatní (Rootsovy, difuzní, turbomolekulární a adsorpční) vyžadují počáteční snížení tlaku, čili vytvoření tzv. „*předvakua*“, jinou vývěvou. Výkon vývěvy dále udává tzv. *mezí tlak*, což je nejvyšší vakuum, kterého vývěva může dosáhnout. Každou vývěvu tedy můžeme charakterizovat rozmezím tlaků, v němž je schopna plyn čerpat. Pro vývěvy, které se nejčastěji používají v chemické laboratoři, jsou tato rozmezí uvedena v Tab. 8-4.



Tab. 8-4 Rozsah pracovních tlaků běžných laboratorních vývěv

Vývěva	Vodní	Membr. 2-st.	Membr. 3-st.	Rotační olejová 1-st.	Rotační olejová 2-st.	Difuzní olejová 3-st.
Pracovní tlak / Torr	760 – 10	760 – 5	760 – 1	$760 - 10^{-1}$ až 10^{-2} ^{a)}	$760 - 10^{-4}$ ^{a)}	10^{-2} až 10^{-3} – 10^{-7} až 10^{-8}

^{a)} parciální tlak vzduchu, proplachovací ventil uzavřen

Z porovnání hodnot mezního vakua s číselnými údaji v Tab. 8-2 je zřejmé, že u většiny vývěv se jejich mezní vakuum nekryje s hranicemi jednotlivých úrovní vakua a že pro čerpání v celém rozsahu některé úrovně vakua se často neobejdeme bez účelné kombinace dvou různých vývěv, např. olejové rotační + difuzní.

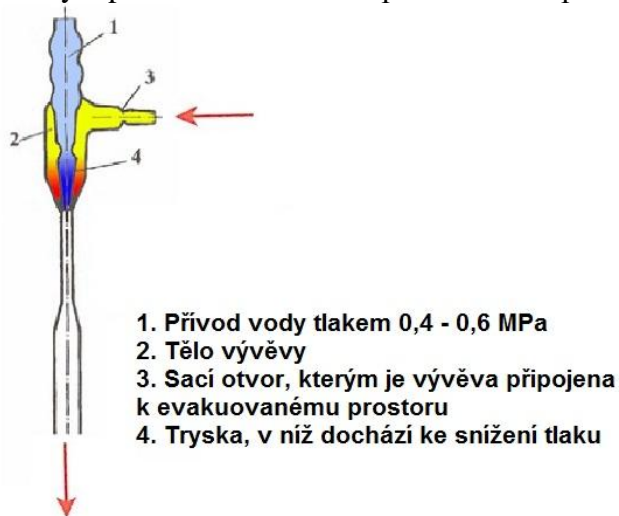
Výkon vývěvy charakterizuje rovněž její jmenovitá sací rychlost, která se udává v $\text{dm}^3 \text{s}^{-1}$, $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$ nebo v $\text{m}^3 \text{hod}^{-1}$. Pro daný typ vývěvy sací rychlost převážně závisí na její velikosti, resp. velikosti její pracovní komory, zatímco hodnota mezního vakua je v podstatě určena druhem vývěvy. Nejnižší dosahovaný tlak se proto s narůstající velikostí vývěvy a její sací rychlosti téměř nemění. Pokud čerpáme v oblasti HV a zejména UHV, je třeba vést v patrnosti také skutečnost, že hybnostní a adsorpční vývěvy čerpají některé plyny méně efektivně než jiné, takže sací rychlosti pro jednotlivé plyny se mohou výrazněji lišit. U turbomolekulárních vývěv, např. sací rychlost pro H_2 obvykle dosahuje pouze 66 – 75 % sací rychlosti pro N_2 . To samozřejmě znamená, že složení zbytkových plynů v čerpaném prostoru se postupně mění a plyny se obohacují vodíkem a heliem.

Na vývěvy nejčastěji používané v chemických laboratořích se nyní podíváme podrobněji a seznámíme se s jejich typickými technickými parametry a provozními specifiky.

8.2.1 Ejektorové vývěvy

Činnost ejektorové vývěvy je založena na strhávání molekul čerpaného plynu rychlým proudem kapaliny nebo plynu, který prochází tryskou, v níž je urychlován. V důsledku vzniklého rozdílu tlaků je plyn z čerpaného prostoru nasáván do vývěvy a spolu s pracovní tekutinou odváděn pryč. Z ejektorových vývěv je v současné době využívána především vodní vývěva znázorněná v podélném řezu na Obr. 8-2. Je-li vodní vývěva správně zkonstruována, její mezní tlak se prakticky rovná tenzi vodní páry při dané teplotě vody. Nižšího tlaku by bylo možné dosáhnout při použití pracovní kapaliny s nižší tenzí páry při laboratorní teplotě. Vodní vývěvy jsou vyráběny skleněné, plastové i kovové, a protože mají jednoduchou konstrukci, jsou také levné. S narůstající cenou vody se ovšem značně prodražuje jejich provoz, poněvadž spotřeba vody se pohybuje mezi $0,5 - 1 \text{ m}^3 \text{ hod}^{-1}$. Z provozního hlediska je nebezpečná jejich tendence k přerušení čerpání a zaplavení evakuovaného prostoru vodou při náhlém poklesu jejího tlaku v potrubí. Bezpečnější je proto používání vodních vývěv vybavených zpětným ventilem, který zamezuje proniknutí vody do sací hadice. Kromě toho mezi vývěvu a recipient vždy vkládáme prázdnou pojistnou nádobu – promývačku nebo kulatou vakuovou baňku.

Vodní vývěvy, jsou-li zhotoveny ze skla nebo plastu (PP, PTFE) - (Příloha 8-1), vcelku dobře odolávají korozivním plynům a parám, jež se ve vodě rozpouštějí nebo se jí navíc hydrolyzují. Jestliže se však v průběhu čerpání, např. při vakuové destilaci nebo evakuaci exsikatoru, dostaneme do režimu statického vakua, kdy již do vývěvy téměř žádný plyn nepřichází, vodní pára difunduje zpět směrem k čerpané aparatuře. V důsledku reakce vody s destilovanou látkou nebo její absorpce vysoušedlem, může se potom v aparatuře vytvořit nižší tlak, než je mezní vakuum vývěvy. Výsledek je stejný jako u náhlého poklesu tlaku vody v potrubí a voda začne proudit do čerpané aparatury.



Obr. 8-2 Řez skleněnou vodní vývěvou

Bližší představu o výkonech vodních vývěv nám mohou vytvořit technické údaje plastové vývěvy, která je v současné době v ČR na trhu:

Mezní tlak při teplotě vody 11 °C	12 Torr
Sací rychlost (závisí na tlaku vody)	0,5 – 1 dm ³ min ⁻¹
Spotřeba vody při přetlaku 0,4 MPa	8 dm ³ min ⁻¹

Je zřejmé, že sací rychlost vývěvy je nízká a spotřeba vody značná.

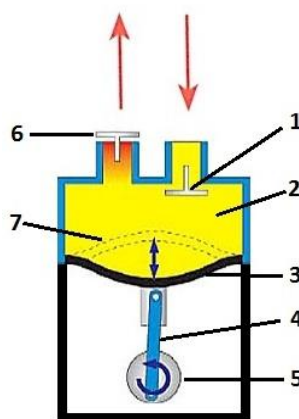
Aby se snížily provozní náklady, byly vyráběny také vodní vývěvy s uzavřeným okruhem provozní kapaliny, která byla poháněna elektrickým čerpadlem a cirkulovala mezi vývěvou a zásobní nádržkou na vodu. Vzhledem k malému přetlaku čerpadla však jejich mezní tlak často dosahoval pouze 50 – 80 Torr, a proto byly použitelné pouze pro podtlakovou filtraci.

Menší provozní náklady vykazují rovněž Venturiho vývěvy, které místo vody využívají stlačeného vzduchu o tlaku 0,5 - 0,6 MPa. Při spotřebě 20 – 140 dm³ min⁻¹ dosahují vakua 50 – 75 Torr a počáteční sací rychlost při tlaku 760 Torr se pohybuje v rozmezí 10 – 90 dm³ min⁻¹. Vyznačují se však značnou hlučností, a uplatňují se proto spíše při čerpání centrálních rozvodů vakua v průmyslu.

8.2.2 Membránové vývěvy

Uvedené nedostatky vodních vývěv vedly v posledních 20 letech k jejich postupnému nahrazování membránovými vývěvami. Ty jsou sice nesrovnatelně dražší, umožňují však dosáhnout o řád nižšího mezního tlaku, mnohem vyšších sacích rychlostí a s pomocí elektronické kontroly dovolují přesně udržovat nastavenou hodnotu tlaku.

Z konstrukčního hlediska patří mezi mechanické vývěvy, u nichž je transport plynu zajišťován vratným pohybem pístu, klasický píst však byl nahrazen pružnou membránou z elastomeru. Cyklický pohyb membrány v pracovní komoře je zprostředkován vačkovou hřídelí s ojnicí, která převádí otáčení elektromotoru na posuvný pohyb membrány (Obr. 8-3). Jednosměrný transport čerpaného plynu zajišťuje cyklické otevírání a uzavírání pracovní komory sacím a výfukovým ventilem. Jedna pracovní komora, umožňuje dosažení podtlaku okolo 50 Torr, což je dáno hlavně poměrem objemů pracovní komory a tzv. *mrtvého prostoru*, z něhož membrána není schopna plyn vytlačit. Nižšího mezního tlaku však lze dosáhnout propojením dvou až čtyř vývěv do série, kdežto paralelní



1. Sací ventil
2. Pracovní komora vývěvy
3. Membrána v dolní úvrati
4. Ojnice
5. Vačková hřídel
6. Výfukový ventil
7. Membrána v horní úvrati

Obr. 8-3 Konstrukce pracovní komory membránové vývěvy a ovládání pohybu membrány

spojení vede ke sčítání jejich sacích rychlostí.

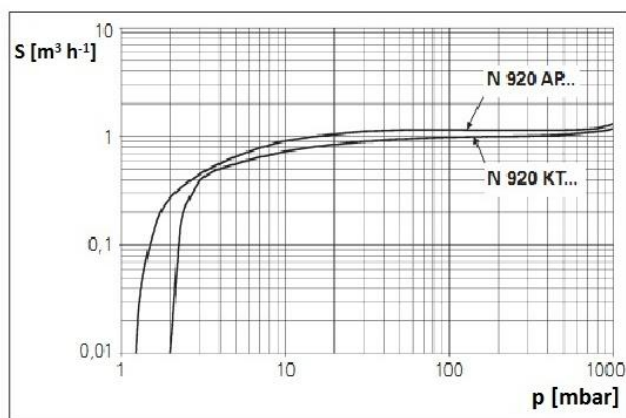
V současné době mají přední světoví výrobci velmi široký sortiment membránových vývěv, který zahrnuje 1- až 4-stupňové vývěvy, jež se vedle normálního provedení dodávají rovněž v tzv. „chemické verzi“. V těch jsou hlavy vývěvy, které obsahují pracovní komoru, většinou zhotoveny z PTFE, jenž tvoří i vnější vrstvu membrány a ventily jsou z Kalrezu. Jsou proto chemicky odolnější oproti normálnímu provedení, kde hlava vývěvy může být zhotovena z hliníku, PPS nebo PVDF, a membrána z neoprénu nebo Vitonu. Typické hodnoty výkonů 1- až 4-stupňových membránových vývěv fy Vacuubrand přináší Tab. 8-5. U ostatních výrobců je dosahovaný mezní tlak obdobný, pokud však vyrábějí pouze vývěvy pro laboratorní použití, jejich sací rychlost se pohybuje v rozmezí 1 – 4 m³ hod⁻¹.

Tab. 8-5 Sací rychlost a mezní tlak dosahované 1- až 4-stupňovými membránovými vývěvami a příklady jejich typických laboratorních aplikací

Počet stupňů vývěvy	1	2	3	4
Sací rychlost / m ³ hod ⁻¹	1–16	2–10	1–12	2–10
Mezní tlak / Torr	50 –75	5–8	1–1,5	0,5
Aplikace	podtlaková filtrace, vakuové sušení	vakuová destilace, rotační odparky	vakuová destilace, anaerobní techniky, předvakuum pro turbomolekulární vývěvy	

Vyšší sací rychlosti jsou zapotřebí spíše pro vakuové technologie vyžadující čisté, „bezolejové“ vakuum.

Sací rychlost ovšem nezůstává stejná v celém rozsahu pracovních tlaků vývěvy. Jak je patrné z křivky závislosti sací rychlosti 3-stupňové membránové vývěvy na tlaku čerpaného plynu (Obr. 8-4), jmenovitou sací rychlost 1,2 m³ hod⁻¹ si vývěva udržuje v rozsahu tlaků 1000 – 10 mbar. Potom nastává rychlý pokles, takže při tlaku 2 mbar je sací rychlost pouze 0,3 m³ hod⁻¹ a při 1,5 mbar rychlost poklesne na 0,1 m³ hod⁻¹, takže čerpání prakticky ustane. Proto je tlak 1,5 mbar považován za mezní tlak uvedené vývěvy.



Obr. 8-4 Vliv tlaku čerpaného plynu na sací rychlost 3-stupňové membránové vývěvy KNF Neuberger N 920 AP

Užitná hodnota membránové vývěvy může být výrazně zvýšena, je-li vývěva doplněna vhodným příslušenstvím. Vše bývá integrováno do tzv. *chemické čerpací jednotky*, kterou

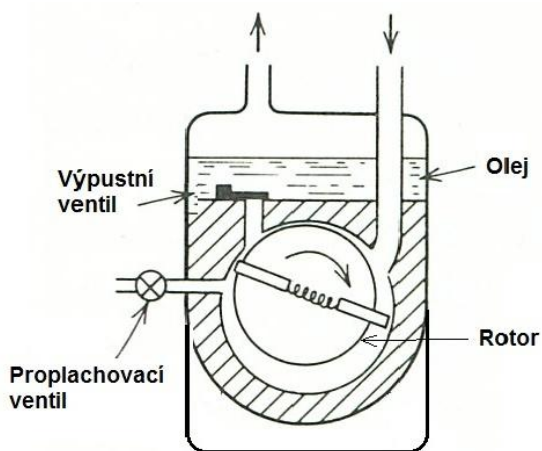
obvykle tvoří chemická membránová vývěva, elektronická regulace vakua s elektromagneticky ovládaným zavzdušňovacím ventilem, separační baňka zachycující kapky nebo pevné částice na vstupu do jednotky, zpětný chladič a baňka pro kondenzát na výstupu z vývěvy (Příloha 8-2). Vývěva je nejčastěji 2- nebo 3-stupňová a čerpací jednotka obvykle dosahuje jen nepatrně vyššího mezního tlaku než samotná vývěva. Jeho zvýšení je důsledkem většího počtu teflonových trubic a fitinků, které propojují jednotlivé součásti čerpací jednotky. To samozřejmě vede k určitému nárůstu difuze atmosférického vzduchu stěnami potrubí a ke zvětšení povrchu silně se odplyňujících plastů.

Hlavní výhodou těchto čerpacích jednotek je možnost nastavení a udržování libovolného tlaku v rozmezí atmosférický tlak – mezní tlak, což je velmi užitečné při procesech, kdy na konstantní úrovni vakua opravdu záleží, např. při dělení látek vakuovou rektifikací nebo při regeneraci rozpouštědel na rotační odparce. V případě, že objem čerpaného prostoru je vzhledem k sací schopnosti vývěvy příliš malý, nemusí však být regulace tlaku zavzdušňovacím ventilem dostatečná a při čerpání se krátkodobě dostáváme o jednotky až desítky Torr pod nastavenou hodnotu. V takových případech je účelné použít čerpací jednotku s vývěvou v provedení VARIO, u níž lze regulovat počet pracovních cyklů vývěvy v rozmezí $1 - 60 \text{ s}^{-1}$, a tak přizpůsobit čerpací rychlost konkrétním požadavkům. Standardní provedení vývěvy má totiž stálou pracovní rychlost danou kmitočtem napájecího proudu, tedy 50 nebo 60 Hz. Při dlouhodobém provozu přináší používání systému VARIO rovněž nezanedbatelné úspory ve spotřebě elektrické energie.

8.2.3 Rotační olejové vývěvy

Olejové rotační vývěvy představují nejrozšířenější skupinu mechanických vývěv, jejichž činnost je založena na cyklických změnách objemu pracovní komory. Komora nejprve svůj objem zvětšuje, takže v ní dochází k poklesu tlaku a čerpaný plyn je nasáván dovnitř. V druhé fázi je komora oddělena od čerpané aparatury a její objem se postupně zmenšuje. Tlak plynu zachyceného v komoře proto narůstá a po dosažení určité hranice otevře výstupní ventil a je vytlačen ven z vývěvy. Ze tří postupně vyvinutých konstrukčních řešení se nakonec

většinou prosadila vývěva se dvěma vnitřními šoupátky znázorněná v řezu na Obr. 8-5.



Obr. 8-5 Vnitřní konstrukce 1-stupňové rotační olejové vývěvy

Jak je patrné, ve válcové dutině statoru se otáčí excentricky uložený válec menšího průměru (rotor), jenž má v radiálních drážkách na obvodu proti sobě uložena dvě šoupátka,

kteřá jsou pružinami tlačena ke stěně statoru. Celý rotor je ponořen do oleje, který vyplňuje zbývající prostor statoru, skříní vývěvy a je v něm také ponořen výstupní ventil. Úlohou oleje je:

- vakuově těsnit jednotlivé součásti vývěvy
- zajišťovat dostatečné mazání kluzných dílů
- chladit části vývěvy, které se ohřívají teplem uvolňovaným při stlačení plynu a třením

Přítom by olej měl být tepelně stabilní, nehořlavý, netoxický, a měl by mít nízkou tenzi par a stabilní viskozitu v širokém rozsahu teplot. Nejčastěji se využívají minerální uhlovodíkové oleje, které jsou nejlépejší a jejichž vlastnosti lze do značné míry ovlivnit jejich složením. Vícekrát destilované frakce mají také nízkou tenzi par $10^{-4} - 10^{-6}$ Torr. Jelikož jsou nevhodné pro čerpání čistého kyslíku, jenž je za tepla oxiduje, byly nahrazovány syntetickými oleji na bázi polysiloxanů nebo esterů kyseliny fosforečné, jež však nezajišťují dostatečné mazání a v případě esterů podléhají také pozvolné hydrolyze vodní parou přítomnou v čerpaných plynech. V současné době se pro čerpání agresivních plynů či par mohou použít oleje na bázi perfluoropolyetherů (PFPE), které odolávají kyslíku, halogenům i těkavým halogenidům a silným kyselinám nebo zásadám. Jsou však velmi drahé. Výhodné je jejich současné použití v rotační i připojené difuzní vývěvě, kdy se nemusíme obávat kontaminace oleje v jedné vývěvě jiným olejem z vývěvy druhé.

PFPE oleje jsou chemicky natolik odolné, že v nich mohou dlouhodobě přetrvávat rozpuštěné i velmi agresivní plyny, které mohou způsobit korozi vnitřního povrchu vývěvy a její následné zadření. Proto je užitečné používat je ve vývěvách, jež jsou vybaveny kontinuální recirkulací olejové náplně externí kolonou s alkalickým sorbentem, např. aktivním Al_2O_3 , který z oleje odstraňuje kyselý reagující příměsí.

Aby ve vývěvách nedocházelo ke kondenzaci par vody nebo rozpouštědel a k následné degradaci oleje, jsou často vybaveny tzv. *proplachovacím ventilem* („gas ballast“), kterým lze do vývěvy připouštět vzduch, popř. inertní plyn. Vzduch přichází do té části pracovní komory, kde dochází ke kompresi čerpaných plynů, a proto se jejich podíl ve vypuzovaném plynu v době největšího stlačení snižuje. Celkový tlak ale vzrůstá, takže je zajištěno otevření výpustního ventilu a vypuzení par z pracovního prostoru vývěvy. Tak je omezena možnost jejich kondenzace ve vývěvě a rozpouštění v oleji. Ventil obvykle otevíráme, hrozí-li nebezpečí, že do vývěvy může náhle vniknout větší množství par, které nebudou zadrženy ve vymrazovačce. Protože se ale při otevřeném ventilu sníží limitní vakuum 10 – 100 x, pomine-li ohrožení, proplachovací ventil opět uzavíráme. Živostnost olejové náplně i samotné vývěvy můžeme prodloužit, jestliže po ukončení práce vývěvu ponecháme co nejdéle v provozu s otevřeným proplachovacím ventilem, aby se olej zbavil pohlcených par.

Na kvalitě oleje závisí, zda vývěva bude v provozu dosahovat jmenovitého mezního tlaku a v neposlední řadě ovlivňuje i její životnost. Proto preventivně bráníme kontaminaci oleje korozivními látkami jejich zachytáváním ve vymrazovačce chlazené kapalným N_2 a zařazené mezi aparaturu a vývěvu. Tato vymrazovačka současně zachytává také olejové páry, jež by ve statickém vakuu mohly difundovat z vývěvy do aparatury. Došlo-li přesto

k průniku korozivních látek do vývěvy, pokusíme se je neprodleně odstranit otevřením proplachovacího ventilu a propláchnutím oleje přísávaným vzduchem. Pokud to konstrukce proplachovacího ventilu umožňuje, měla by vývěva být proplachována vysušeným vzduchem nebo inertním plynem, aby nedošlo k hydrolýze kontaminující sloučeniny uvnitř vývěvy. V případě rozsáhlejší kontaminace vývěvy se doporučuje olej okamžitě vypustit, vývěvu několikrát propláchnout malým množstvím čistého oleje a poté ji naplnit novým olejem.

Množství olejové náplně ve vývěvě pravidelně kontrolujeme prostřednictvím olejoznaku, na jehož okénku bývá vyznačena výška hladiny minimálního a maximálního objemu olejové náplně. Olej se totiž při čerpání značně rozprašuje a z výpustního ventilu vychází jemná olejová mlha. Můžeme ji z větší části zachytit v odlučovači olejové mlhy, který upevníme na výstupní přírubu vývěvy. Protože odlučovače jsou dimenzovány na určitou čerpací rychlost, dbáme na výběr jeho správné velikosti. Existuje-li nebezpečí náhodného vniknutí toxických nebo žiravých plynů či par do vývěvy, odvádíme plyny vycházející z vývěvy vhodnou PE nebo PVC hadicí do odvodu digestoře.

Podobně jako u membránových vývěv, lze i u vývěv rotačních dosáhnout o 1 – 2 řády nižšího mezního tlaku, propojíme-li dvě vývěvy do série, takže druhá nasává plyny vycházející z výpustního ventilu první vývěvy. Rotační olejové vývěvy tak můžeme rozdělit na 1- a 2-stupňové. Rozdíly v jejich výkonech lze nejlépe posoudit při porovnání jejich technických údajů (Tab. 8-6).

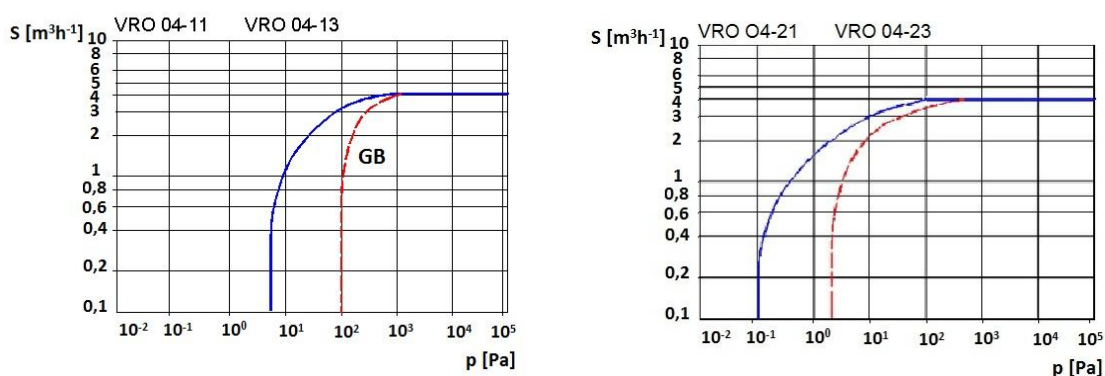
Tab. 8-6 Vybrané technické parametry 1-stupňové vývěvy Lavat VRO 4/11 a 2-stupňové vývěvy VRO 4/21

Vývěva	VRO 4/11	VRO4/21
Počet stupňů	1	2
Sací rychlost při tlaku 100 kPa a teplotě vývěvy 55 °C	4 m ³ hod ⁻¹	4 m ³ hod ⁻¹
Mezní tlak nekondenzujících plynů, zavřený GB ^{1,2)}	<1 Pa	<1 · 10 ⁻² Pa
Mezní totální tlak, zavřený GB ^{1,2)}	<5 Pa	<1 · 10 ⁻¹ Pa
Mezní totální tlak, otevřený GB ^{1,2)}	<100 Pa	<2 Pa
Nejvyšší parciální tlak čerpaných vodních par	3 · 10 ³ Pa	4 · 10 ³ Pa
Nejvyšší dovolená teplota oleje	60 °C	60 °C
Nejvyšší dovolená teplota vývěvy pro studený start ³⁾	12 °C	12 °C
Náplň oleje (max./min.)	500/250 cm ³	500/250 cm ³

¹⁾ Měření mezních tlaků se provádí po hodině provozu, kdy dojde k odplynění oleje a ohřátí vývěvy na provozní teplotu, ²⁾ GB značí proplachovací ventil („gas ballast“), ³⁾ při nižší teplotě než 12 °C má doporučený olej již natolik vysokou viskozitu, že při startu by mohlo dojít k poškození motoru.

Udávaný mezní totální tlak odpovídá součtu parciálních tlaků par lehkých frakcí vývěvového oleje a parciálních tlaků složek vzduchu. Jeho hodnotu zjistíme měřením tlaku přímo na sací přírubě vývěvy. Mezní tlak nekondenzujících plynů potom představuje součet parciálních tlaků těch plynů, které mají nenulový tlak při teplotě kapalného N₂ a je tedy roven tlaku, jenž změříme před vymrazovačkou u vstupu do aparatury.

Obdobně jako u membránových vývěv, také u vývěv olejových sací rychlost závisí na tlaku čerpaného plynu a při mezním tlaku nekondenzujících plynů je efektivní sací rychlost prakticky nulová ($<1 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ hod}^{-1}$). Rozdíly mezi vývěvami VRO 4/11 a VRO4/21 jsou dobře patrné z grafu závislosti sací rychlosti na tlaku (Obr. 8-6). Současně je zřetelné, jaký vliv na dosahovaný mezní totální tlak má otevření proplachovacího ventilu: u obou se mezní totální tlak zvýší přibližně 20 x. Při výběru olejové rotační vývěvy je samozřejmě třeba vycházet z požadovaných výkonnostních parametrů, tj. čerpací rychlosti a dosahovaného mezního tlaku. Mezi vyráběnými vývěvami však existují ještě další rozdíly v konstrukci, které je účelné zohlednit, máme-li konkrétní představu o způsobu využívání vývěvy. U většiny vývěv je např. možné volit pohon jedno- nebo třífázovým elektrickým motorem, který má lepší průběh točivého momentu při rozběhu. To může být užitečné při zvýšené viskozitě oleje, např. při studeném startu vývěvy.



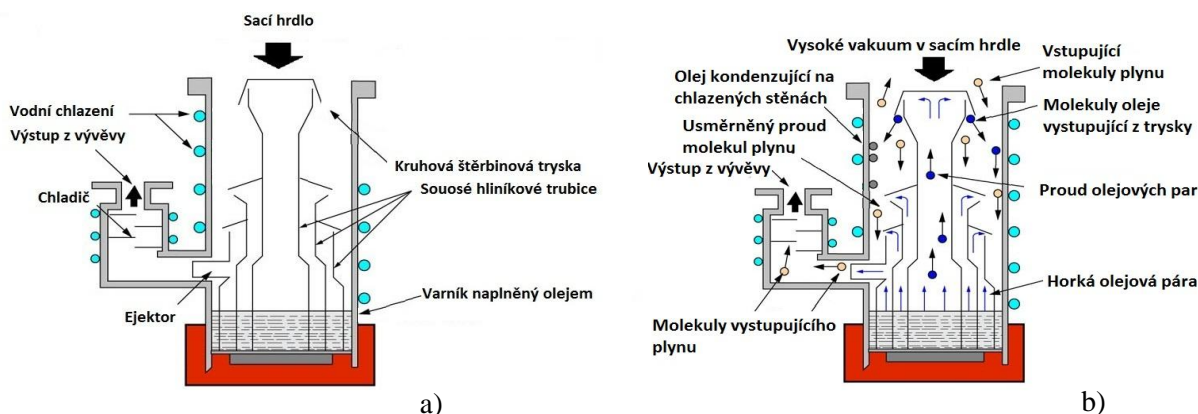
Obr. 8-6 Závislost sací rychlosti olejových rotačních vývěv Lavat VRO 4-11 a VRO 4-21 na tlaku čerpaného plynu

Vývěvy mohou být také rychloběžné s přímým náhonem vývěvy elektromotorem přes třecí spojku (Příloha 8-3a,b) anebo pomaloběžné s pohonem pomocí klínového řemene, který je vhodný i pro dlouhodobé čerpání při nižších tlacích. Jsou však výrazně hlučnější než rychloběžné vývěvy se spojkou a hodí se proto spíše pro průmyslové využití. Důležitým rozdílem může být také, zda vývěva využívá podtlakového nebo tlakového mazání. V prvním případě se vývěvy nehodí k dlouhodobému čerpání z vyšších tlaků.

Např. u vývěv Lavat řady RV není dovoleno čerpání při sacím tlaku vyšším než 1 kPa po dobu delší jak 5 minut. Vývěva určená k použití v chemické laboratoři by určitě měla mít vestavěný proplachovací ventil a užitečné jsou také automatický ventil uzavírání sání a ventil pro automatické zavzdušnění pracovního prostoru vývěvy při vypnutí motoru. Nemá-li vývěva vestavěny tyto ventily, je nutné ji po vypnutí okamžitě zavzdušnit ručně ovládaným kohoutem nebo ventilem. Pokud ji nezavzdušníme, začne se olej nasávat do vymrazovačky, popř. i do připojené aparatury. Protože k dosažení limitního vakua rotační olejové vývěvy, čili mezního tlaku nekondenzujících plynů, je nezbytné zachytit zpět difundující olejové páry v chlazené vymrazovačce, některé firmy nabízejí čerpací aparatury, v nichž je k sacímu hrdlu vývěvy již připojena vymrazovačka chlazená kapalným dusíkem (Příloha 8-3c).

8.2.4 Difuzní vývěvy

Difuzní vývěvy představují důležitou skupinu hybnostních vývěv, jejichž pracovní rozsah se pohybuje v rozmezí tlaků $10^{-2} - 10^{-8}$ Torr. Patří tedy mezi vývěvy vyžadující „předvakuum“, které jim obvykle vytváří vhodná rotační olejová vývěva. Vnitřní konstrukce difuzní vývěvy je znázorněna na Obr. 8-7a, který zachycuje řez 3-stupňovou kovovou difuzní vývěvou s vodním chlazením, viz také Příloha 8-4a.



Obr. 8-7 Konstrukce (a) a funkce (b) 3-stupňové kovové difuzní vývěvy s vodním chlazením

Difuzní vývěvy jsou velmi citlivé na dodržování správných provozních podmínek, a pokud vstupní nebo výstupní tlak dosáhne příliš vysokých hodnot nebo je chybně načasováno otevření či uzavření vstupního a výstupního ventilu, může dojít ke zpětnému proudění olejových par do čerpaného prostoru. Čelíme tomu zařazením vymrazovačky chlazené kapalným N_2 před sací hrdlo vývěvy. Vakuová vodivost vymrazovačky musí být přiměřená limitnímu tlaku difuzní vývěvy, aby neomezovala její sací rychlost. Měla by být rovněž snadno demontovatelná, aby mohla být pravidelně čistěna. Další vymrazovačka bývá předřazena rotační olejové vývěvě, aby bránila průniku jejích olejových par do difuzní vývěvy. V dolní části vývěvy se nachází elektricky vyhřívaný varník, z něhož stoupají páry oleje souosými hliníkovými trubicemi vzhůru, kde se po odrazu na deštníkových stříškách směr jejich proudění obrací. Molekuly oleje vylétají nadzvukovou rychlostí kruhovými štěrbinovými tryskami a při srážkách s molekulami čerpaného plynu, které difundují sacím hrdlem do pracovního prostoru vývěvy, jim předávají část své hybnosti a usměrňují jejich pohyb k výstupu z vývěvy. Zde jsou nasávány mechanickou vývěvou vytvářející předvakuum, stlačovány na přibližně 800 Torr a vyfukovány do atmosféry. Olejové páry postupně kondenzují na chlazených stěnách vývěvy a stékají zpět do varníku (Obr. 8-7b). Z tohoto důvodu mohou difuzní vývěvy pracovat pouze ve vertikální poloze.

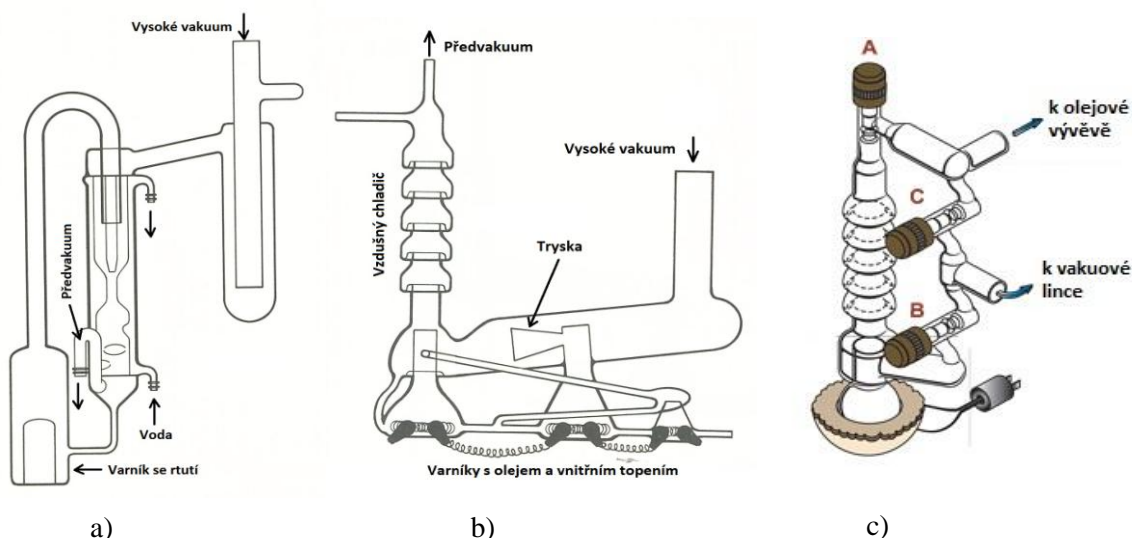
Difuzní vývěvy se vyrábějí jak skleněné, jež jsou určeny pro laboratorní použití a mají sací rychlost $10 - 100 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, tak i kovové, které mohou být mnohem větší a dosahují sacích rychlostí i přes $10\,000 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Kovové vývěvy jsou přirozeně mnohem odolnější, a protože je lze vyrobit s užšími tolerancemi než vývěvy skleněné, liší se výkony jednotlivých vývěv

téhož typu jen málo. Lze je také snadno rozebrat, vyčistit a opět složit. Vývěvy s jednou tryskou označujeme jako 1- stupňovou a její limitní vakuum dosahuje cca $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Zařazením dvou nebo tří trysek v sérii za sebou můžeme docílit přibližně 10 x, resp. 100 x, vyššího vakua. Takové 2- nebo 3-stupňové vývěvy zhotovené ze skla mohou mít vzdušné nebo vodní chlazení a jejich konstrukční provedení se může dosti lišit, je-li jejich pracovním médiem rtuť nebo olej (Obr. 8-8). Existuje však i novější, mnohem kompaktnější provedení skleněné olejové difuzní vývěvy, jejíž konstrukce v podstatě kopíruje vývěvu kovovou.

Jako pracovní kapalina byla v difuzních vývěvách zprvu používána rtuť, která sice vykazuje dobrou odolnost vůči oxidaci vzdušným kyslíkem, má však při 25 °C poměrně značnou tenzi par $2 \cdot 10^{-3}$ Torr, které mohou poškodit např. termočlánky a různá elektronická zařízení. Z důvodu velké toxicity jejích par a ochrany životního prostředí však byla postupně nahrazena různými oleji, od nichž se obecně vyžaduje, aby byly:

- termicky stálé v rozsahu provozních teplot vývěvy, odolné vůči oxidaci svých par kyslíkem za vyšších teplot a všeobecně chemicky inertní.
- nejedovaté a nepoškozovaly životní prostředí
- kapalinami s nízkou tenzí par při normální i provozní teplotě vývěvy.

Snadná oxidace horkých olejových par kyslíkem, popř. možnost jejich reakce s jinými čerpanými plyny, vedla ke konstrukci čerpacích aparatur, v nichž je možné uzavřením kohoutů či ventilů v sacím a výstupním hrdle difuzní vývěvu dočasně izolovat (Obr. 8-8c). Vzduch a jiné plyny je potom možné z aparatury odčerpat rotační olejovou vývěvou jiným potrubím, které vytváří tzv. *bypass*.



Obr. 8-8 Skleněné difuzní vývěvy:

- 2-stupňová rtuťová vývěva s vodním chlazením;
- 2-stupňová olejová vývěva se vzdušným chlazením;
- Vzduchem chlazená 1-stupňová olejová vývěva s natavenými ventily A – C a topným pláštěm pro ohřev varníku. Při uzavřených ventilech A, B a otevřeném C je vývěva odpojená (režim *by-pass*). Za provozu jsou ventily A, B otevřeny a ventil C je uzavřen.

Teprve po dosažení požadovaného předvakua a pracovní teploty difuzní vývěvy uzavřeme průchod bypassem a otevřeme kohouty, které oddělovaly difuzní vývěvu. Probíhá pak

normální čerpání, kdy veškeré plyny procházejí nejprve difuzní a poté olejovou rotační vývěvou. Přehled hlavních druhů olejů pro difuzní vývěvy a jejich vlastností přináší Tab. 8-7.

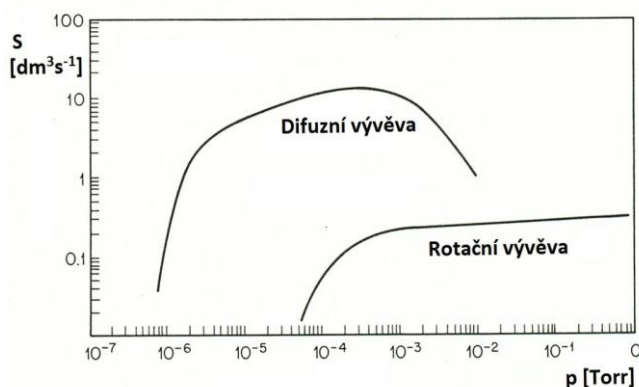
Tab. 8-7 Tenze par při 25 °C a provozní charakteristiky olejů pro difuzní vývěvy

Oleje	p / Torr	Charakteristiky
Minerální	$2 \cdot 10^{-5} - 10^{-8}$	levné, lze použít k čerpání hmotnostních spektrometrům; za horka se oxidují vzdušným O_2
Silikonové	$10^{-6} - 10^{-9}$	teplotně stálé, dobře odolávají oxidaci O_2 i působení jiných látek; nelze je použít k čerpání elektronických přístrojů, protože mohou polymerovat a tvořit nevodivé povlaky
Polyfenyletherové	$< 10^{-9}$	teplotně stálé, dobře odolávají oxidaci vzdušným O_2 ; vhodné pro čerpání MS a UHV; méně chemicky odolné, vyšší cena
PFPE	$3 \cdot 10^{-8}$	vynikající odolnost vůči O_2 i agresivním sloučeninám, mohou být regenerovány; při 300 – 350 °C se štěpí za vzniku toxických sloučenin; vykazují nižší čerpací rychlost než ostatní oleje; vysoká cena

Při sériovém zapojení difuzní a rotační olejové vývěvy soustava může čerpat plyn, jestliže:

- rotační vývěva je schopná vytvořit potřebné předvakuum pro provoz difuzní vývěvy za přijatelně krátkou dobu
- rotační vývěva může plynule odčerpávat takové množství plynu, které za jednotku času projde výfukovým hrdlem difuzní vývěvy.

Podmínka b) je splněna tehdy, když oběma vývěvami prochází za jednotku času stejný hmotnostní proud plynu Q a tedy platí, že $Q_1 = Q_2$. Poněvadž čerpací rychlost vývěv při zvoleném tlaku udává, jaký objemový proud plynu může vývěva při tomto tlaku odčerpávat,



platí dále $Q = pV/t = pS$, kde p je zvolený tlak, V je vyčerpaný objem, t odpovídá době čerpání a $S = V/t$ je čerpací rychlost. Potom můžeme psát $p_1S_1 = p_2S_2$ neboli $p_1V_1/t_1 = p_2V_2/t_2$, což je tzv. rovnice kontinuity čerpání. Jak je patrné z průběhu závislosti sací rychlosti obou vývěv na

Obr. 8-9 Průběh sacích rychlostí typické 2-stupňové rotační vývěvy a 1-stupňové difuzní vývěvy

tlaku čerpaného plynu (Obr. 8-9), 2-stupňová rotační vývěva má v oblasti předvakua zachovánu ještě dostatečnou čerpací rychlost, s níž lze při hlubším vakuu rovnici kontinuity bez problému splnit. Vysoká čerpací rychlost difuzní vývěvy při nízkém tlaku totiž odpovídá stejnému hmotnostnímu proudu plynu, k jehož odčerpání při vyšším tlaku postačí rotační olejové vývěvě menší čerpací rychlost.

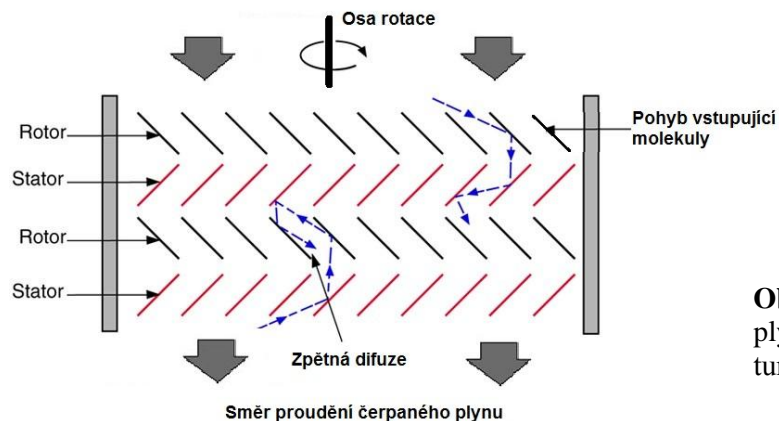
Aby se uživatel nemusel starat o kompatibilitu sací a výstupní příruby vývěvy s uzavíracími ventily a dalším nezbytným příslušenstvím, někteří výrobci nabízejí kovové difuzní vývěvy pro laboratorní využití již vybavené. Firma Lavat např. dodává soupravu Difblok 63 (Příloha 8-4b), jež kromě ventilů zahrnuje rovněž vodou chlazený lapač olejových par. V rozmezí tlaků $10^{-1} - 10^{-3}$ Pa je její čerpací rychlost $110 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, dosahuje mezního tlaku $5 \cdot 10^{-5}$ Pa a maximální tlak na předvakuovém hrdle činí 20 Pa.

Nabízeny jsou i vysokovakuové čerpací aparatury, které jsou navíc vybaveny i rotační olejovou vývěvou a odpovídajícími vakuometry, takže je lze po naplnění olejů do vývěv okamžitě uvést do provozu. Jejich podoba je patrná z vyobrazení v Příloze 8-4c, kde je uvedena čerpací jednotka Vaccubrand HP 40 B2 (sací rychlost $22 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, mezní tlak nekondenzujících plynů $1 \cdot 10^{-4}$ Pa).

8.2.5 Turbomolekulární vývěvy

Potíže spojené s vytvářením čistého vysokého vakua a UHV pomocí difuzních vývěv vedly k jejich částečné záměně jinými druhy vývěv, jež jsou schopny produkovat bezolejové vakuum. Vývojem ze starších molekulárních vývěv vznikla tzv. *turbomolekulární vývěva* vyráběná od r. 1960, která našla široké uplatnění ve vědě i průmyslu, zejména při výrobě polovodičů.

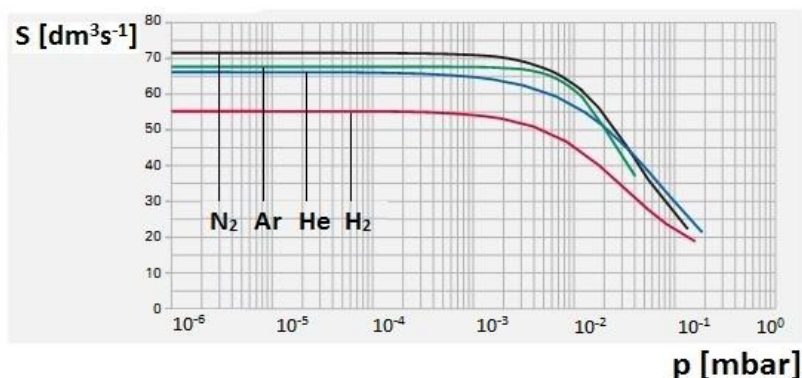
Podobně jako difuzní vývěva je i vývěva turbomolekulární založena na přenosu hybnosti. Molekuly čerpaného plynu však hybnost nezískávají srážkami s rychle proudícími molekulami oleje, nýbrž je jim předávána nárazy na povrch lopatek rychle se otáčejícího rotoru. Většina z nich je tak usměrněna na šikmé lopatky sousedícího statoru, od nichž se odrážejí na lopatky následujícího rotoru, který při dalším nárazu opět zvyšuje jejich hybnost (Obr. 8-10).



Obr. 8-10 Pohyb molekul čerpaného plynu mezi lopatkami rotoru a statoru turbomolekulární vývěvy

Výsledkem několikanásobného opakování tohoto procesu je proud usměrněných molekul, které směřují k výstupnímu hrdlu v dolní části vývěvy. Čerpaný plyn je při tom postupně stlačován, takže u výstupního hrdla již dosahuje tlaku, který umožňuje jeho odčerpání rotační olejovou, v některých případech i 4-stupňovou membránovou vývěvou. Pohled na vnitřní konstrukci turbomolekulární vývěvy přináší Příloha 8-5a. Na obrázku v Příloze 8-5b je znázorněna kompletní vývěva i s řídicí elektronikou.

Aby rotor turbomolekulární vývěvy mohl přenosem hybnosti usměrnit pohyb molekul čerpaného plynu, musí být obvodová rychlost lopatek rotoru srovnatelná se střední rychlostí molekul plynu. Je-li např. střední rychlost molekul N_2 při 293 K rovna 453 m s^{-1} , potom rotor o průměru 10 cm musí vykonat 86 580 otáček za minutu, aby jeho lopatky dosáhly stejné obvodové rychlosti. V současné době vyráběné vývěvy skutečně dosahují $90\,000 \text{ ot min}^{-1}$ s malými průměry rotoru, u větších průměrů lze stejné obvodové rychlosti pochopitelně docílit s menší rychlostí rotace. Nejvyšší dosahovaná obvodová rychlost se pohybuje okolo 500 m s^{-1} , což však je výrazně méně, než je střední rychlost molekul H_2 nebo atomů He. U těchto plynů tedy narůstá podíl molekul podléhajících zpětné difuzi, a jejich čerpací rychlost proto bývá nižší než u těžších molekul N_2 , O_2 či Ar (Obr. 8-11).



Obr. 8-11 Závislost čerpací rychlosti turbomolekulární vývěvy Pfeifer HiPace 80 na tlaku pro dusík, argon, helium a vodík

Jak je z průběhu křivek čerpací rychlosti pro uvedenou vývěvu patrné, již při tlaku 10^{-1} mbar vývěva čerpá 30 – 40 % objemu plynu, který může čerpat při plném výkonu. Toho dosahuje při tlaku 10^{-3} mbar a s dalším poklesem tlaku se sací rychlost již nemění. Bližší představu o výkonu a provozu vývěvy Pfeifer HiPace 80 mohou poskytnout vybrané technické údaje:

Mezní tlak	$<1 \cdot 10^{-7}$ mbar	Kompresní poměr pro N_2	$>1 \cdot 10^{11}$
Čerpací rychlost pro Ar	$66 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	Kompresní poměr pro H_2	$1,4 \cdot 10^5$
N ₂	$67 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	Hmotnost	2,4 kg
He	$58 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	Spotřeba chladicí vody	$75 \text{ dm}^3 \text{ hod}^{-1}$
H ₂	$48 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	Doba rozběhu	1,7 min
Max. tlak předvakua pro N_2	22 mbar	Sací příruba	DN 63 ISO-K
Rychlost rotace $\pm 2 \%$	$90\,000 \text{ ot min}^{-1}$		

Pro rychlé dosažení plné čerpací rychlosti je účelné zajistit lepší předvakuum, které se vytváří „suchými“ vývěvami, jež nepoužívají olej jako pracovní médium. Pro laboratorní účely se před menší turbomolekulární vývěvu zařazuje 4-stupňová membránová vývěva, která zabezpečuje předvakuum 0,5 mbar. Takové uspořádání nalézáme např. u vakuové čerpací jednotky Pfeifer HiCube Eco (Příloha 8-5c), jejímž jádrem je výše uvedená turbomolekulární vývěva Pfeifer HiPace 80. S touto jednotkou, v níž jsou integrovány i napájecí zdroj a elektronická řídicí jednotka, lze tedy bez větších problémů získat v laboratoři bezolejové vakuum $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Otázkou zůstává, zda takové vakuum bude opravdu účelně využito, poněvadž celou aparaturu je třeba patřičně dimenzovat, aby potrubí a ventily měly odpovídající vakuovou vodivost. Pro ilustraci: pouhá změna průměru sacího otvoru vývěvy z 63 na 40 mm vede k poklesu čerpací rychlosti pro N_2 z 67 na $35 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

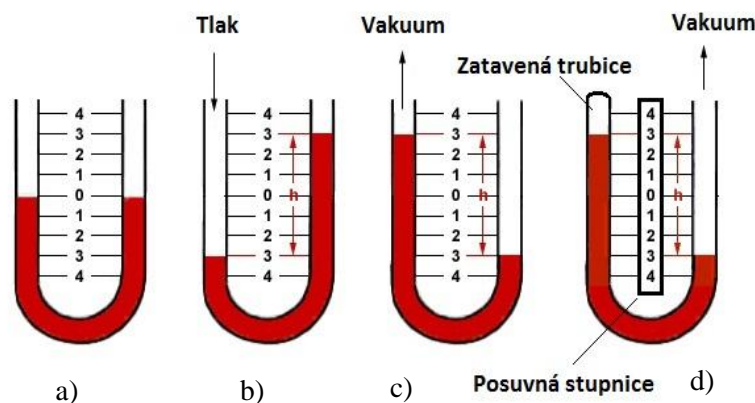
8.3 Měření nízkých tlaků a vakua

Při práci v chemické laboratoři máme většinou zájem buď o měření nízkých tlaků v rozsahu cca 1 – 760 (800) Torr, nebo potřebujeme měřit v oblasti středního a vysokého vakua, což odpovídá tlakům 1 – $1 \cdot 10^{-7}$ Torr. V prvním případě jde zejména o odměřování přesného množství plynů či par na základě p - V - T měření a stavové rovnice plynů nebo o vakuovou destilaci při zadaném tlaku. Proto chceme znát hodnotu tlaku s co největší přesností, nejlépe ± 1 Torr. V druhém případě se jedná např. kontrolu mezního tlaku vývěvy, dosažení požadovaného pracovního tlaku ve vakuové lince nebo o sledování časové změny statického vakua při měření úhrnného natékání vakuové aparatury. Požadavky na přesnost měření jsou nižší, chyba měření $\pm 10 - 20 \%$ není na závadu.

Přístroje, které měření tlaku v celém uvedeném rozsahu umožňují, se obecně nazývají vakuometry, přístroje pro měření tlaků vyšších než je tlak atmosférický jsou manometry, a ty, jež měří v obou rozsazích, se označují jako manovakuometry. Toto rozdělení není však vždy dodržováno a některé přístroje měřící v rozsahu 1 – 10^3 Torr, popř. i níže, jsou běžně označovány jako manometry, např. rtuťový U-manometr. Účelnější je proto rozdělení vakuometrů na základě fyzikálních principů, na nichž je měření tlaku založeno. V následujícím stručném přehledu se s několika vakuometry a manometry, jež jsou využívány v chemické praxi, seznámíme.

8.3.1 Kapalinové vakuometry

V chemii používané kapalinové manometry mají nejčastěji tvar U a jsou z poloviny naplněny rtuť. Jeden konec U-trubice je hermeticky připojen k měřenému prostoru, kde je tlak p_x , druhý je exponován referenčnímu tlaku p_0 , jímž je buď atmosférický tlak (otevřený manometr) nebo vakuum alespoň $1 \cdot 10^{-2}$ Torr (uzavřený, resp. zkrácený U-manometr). Obr. 8-12 názorně ukazuje, jak otevřený U-manometr reaguje na změny tlaku v měřicím rameni.



Obr. 8-12 Princip činnosti otevřeného kapalinového U-manometru (a – c) a uzavřeného zkráceného manometru (d)

Působí-li na obě ramena atmosférický tlak p_0 (a), je výška rtuťového sloupce v obou ramenech shodná. Působí-li v měřicím rameni tlak vyšší než atmosférický (b), rtuť v tomto rameni poklesne o výšku h a pro měřený tlak p_x platí $p_x = p_0 + hg\rho$ [Pa], kde gravitační zrychlení $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$ a hustota rtuti při 298 K, $\rho = 13534 \text{ kg m}^{-3}$. Je-li naopak v měřicím rameni podtlak (c), hladina rtuti v něm vystoupí o výšku h a $p_x = p_0 - hg\rho$ [Pa]. Uvedené vztahy platí pro tlak vyjádřený v pascálech, jsou-li p_x a p_0 udány v Torr a h v mm, potom lze psát $p_x = p_0 \pm h$. Pro zjištění velikosti absolutního tlaku je nutno za p_0 dosadit aktuální atmosférický tlak změřený barometrem přímo v místě experimentu. Pokud měření provádíme se zkráceným rtuťovým manometrem (d), $p_0 = 0$ a tudíž $p_x = hg\rho$ [Pa], resp. $p_x = h$ [Torr].

Aby měření rtuťovými manometry bylo dostatečně přesné, je zapotřebí, aby rtuťový sloupec nepodléhal výraznější kapilární depresi, což vyžaduje vnitřní průměr skleněné trubice alespoň 10 – 12 mm. Měření je třeba provádět při téže teplotě, aby byly eliminovány rozdíly v teplotní dilataci rtuti a materiálu délkové stupnice. Ta bývá rytá, skleněná nebo ocelová, která může být doplněna odečítací lupou a noniem pro dosažení větší přesnosti. Otevřený U-manometr má ramena obvykle dlouhá 1000 mm, takže jím lze měřit tlaky 1 až 800 Torr s přesností ± 1 Torr (Příloha 8-6). Při odečítání polohy menisku lupou a noniem lze docílit přesnosti $\pm 0,2$ Torr. Případnému rozkmitání hladiny rtuti při náhlé změně tlaku můžeme zabránit propojením dolních částí obou ramen kratším úsekem trubice o světlosti cca 3 – 4 mm.

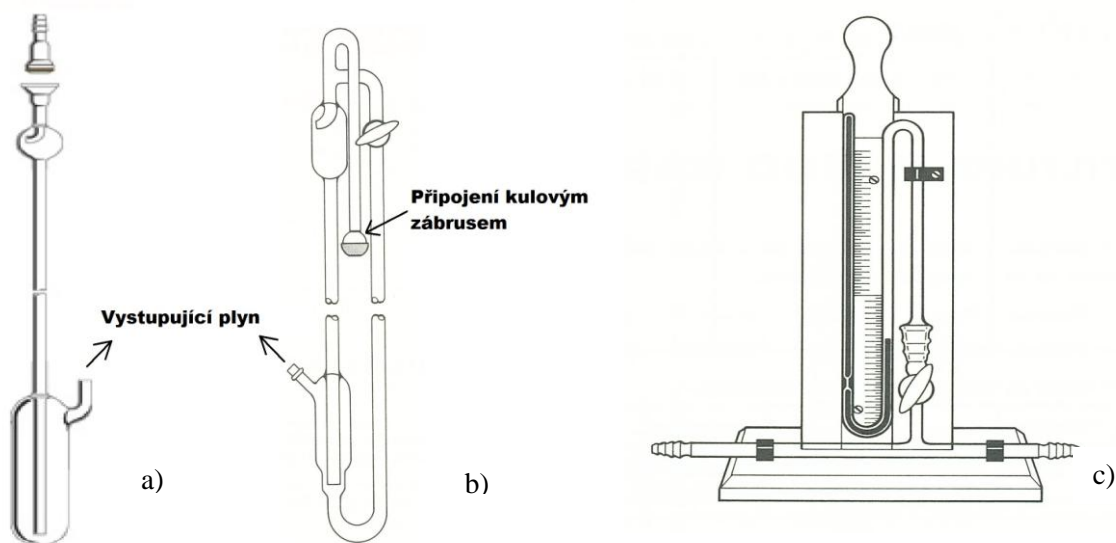
Zkrácený rtuťový manometr (Obr. 8-13c, Příloha 8-7) má ramena o délce 200 – 250 mm, mezi nimiž je umístěna posuvná stupnice s 0 uprostřed. Jsou tedy primárně určeny pro měření vakua 1 – 200 Torr s přesností ± 1 Torr. Je nutné je velmi opatrně zavzdušňovat, poněvadž při náhlém vzrůstu tlaku v měřicím rameni rtuť působí jako „tekuté kladivo“ a mohla by zatavený konec manometru rozbít.

Protože rtuť má 13 až 15 krát větší hustotu než většina organických kapalin, je možné rozšířit měřicí rozsah kapalinových manometrů až k 0,1 Torr, jestliže ji zaměníme za organický olej s hustotou 1 – 2 g cm^{-3} a nízkou tenzí par. Takové oleje se používají především

ve zkrácených manometrech s vakuem v referenčním rameni. Jako náplně byly použity oleje na bázi uhlovodíků a esterů organických kyselin, např. dibutyl-ftalát, při potřebě zvýšené chemické odolnosti se osvědčily oleje z PCTFE nebo PFPE. Odečteme-li v takovém manometru výškový rozdíl hladin oleje v obou ramenech v mm a známe-li hustotu použitého oleje ρ_{25} , můžeme určit velikost změřeného tlaku ze vztahu $p_x = h \rho_{25}/13,53$ [Torr].

Přesnost odečítání rozdílů hladin náplně je u olejových manometrů ovšem nižší než u rtuťových, neboť, na rozdíl od rtuti, oleje smáčejí sklo a mají tudíž konkávní meniskus. Ten je u bezbarvých kapalin přirozeně méně zřetelný než konvexní a dobře kontrastující meniskus rtuti. Další závadou je také vyšší viskozita olejů, které po poklesu hladiny dlouho stékají po stěnách trubic a s odečtením polohy menisků je proto nutno vyčkat. Problémy může přinést také poměrně vysoká rozpustnost řady plynů a par v používaných olejích. Proto je třeba po každém měření provést odplynění, popř. udržovat měřicí rameno manometru trvale pod vakuem. Z uvedených důvodů se od používání olejem plněných manometrů ustupuje a jsou většinou nahrazovány mechanickými manometry s pružnou membránou.

Rtuťové manometry nemusí mít pouze podobu U-trubice. Další vyráběnou variantu představuje měřicí rameno tvořené skleněnou trubicí, která je propojena s objemnějším rezervoárem rtuti, jenž může současně sloužit jako přetlakový ventil. Při vzrůstu tlaku může potom nadbytečný inertní plyn probublat rtuť v nádržce ven z aparatury (Obr. 8-13a,b).

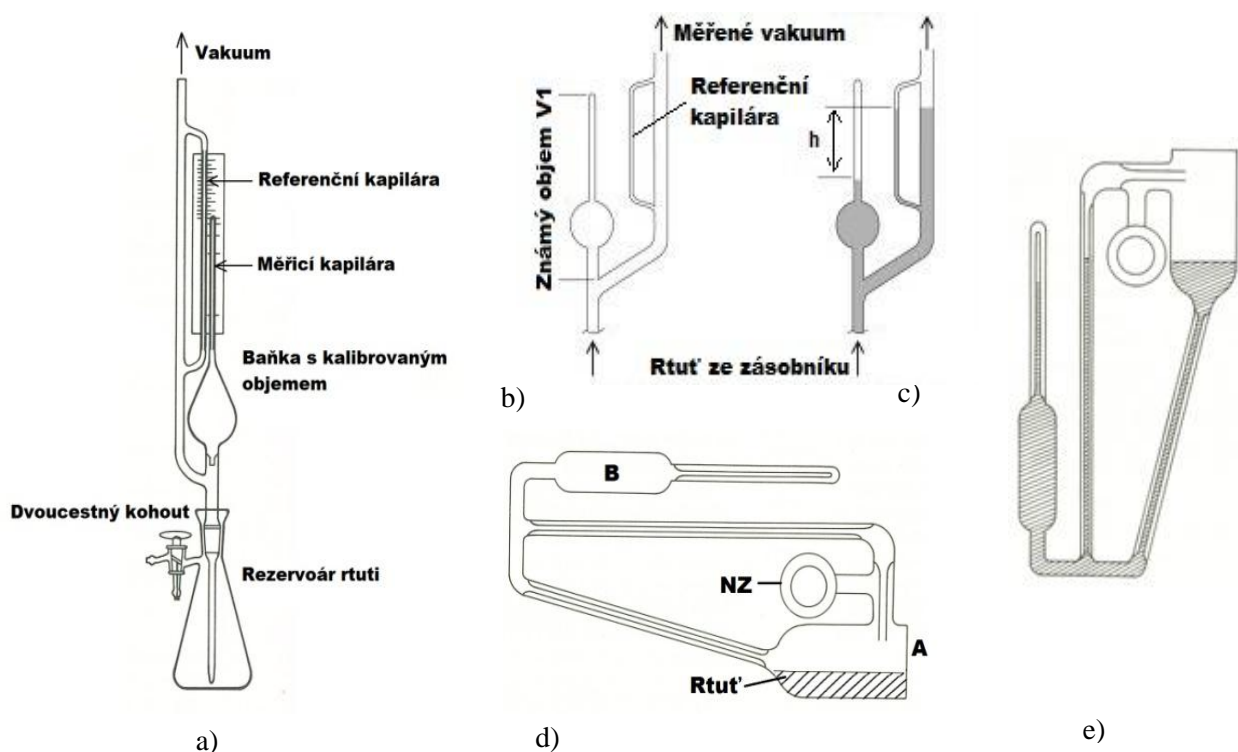


Obr. 8-13 a) Otevřený rtuťový manometr s funkcí přetlakového ventilu; b) Otevřený rtuťový manometr s funkcí přetlakového ventilu - jiné provedení; c) Zkrácený rtuťový U-manometr

K měření tlaků větších než 10^{-6} Torr lze využít McLeodův kompresní rtuťový manometr (Obr. 8-14a). Jak je z obrázku patrné, manometr tvoří zásobní nádobka se rtuťí, baňka o objemu 50 – 250 cm³, z níž nahoru vystupuje silnostěnná kapilára se zataveným koncem a přívodní trubice většího průměru, ke které je oboustranně natavena kapilára téže světlosti. Na začátku měření je veškerá rtuť v rezervoáru a manometr určitou dobu ponecháme připojen k měřené aparatuře, aby se tlak mezi nimi vyrovnal. Poté je plyn o tlaku p_x přítomný v baňce o objemu V stoupající rtuťí stlačen do kapiláry se zataveným koncem na objem v , v níž je tak dosaženo tlaku p , který je již měřitelný kapalinovým manometrem

(Obr. 8-14b,c). Platí tedy rovnice $p_x V = p_v$, takže pro hledaný tlak p_x lze psát $p_x = p_v/V = (hg \rho) \cdot (\pi r^2 h)/V = 3,14 \rho g r^2 h^2/V$, kde g = gravitační zrychlení, ρ = hustota rtuti, r = poloměr vnitřního otvoru použitých kapilár, h = rozdíl hladin rtuti mezi kapilárou se stlačeným plynem a evakuovanou srovnávací kapilárou. Obě kapiláry musí mít shodnou světlost, aby byla stejná i velikost kapilární deprese rtuti. Vyobrazený McLeodův vakuometr má objem baňky $V = 200 \text{ cm}^3$, $r = 1 \text{ mm}$ a lze s ním měřit tlaky v rozsahu $1 - 1 \cdot 10^{-5}$ Torr, přičemž přesnost měření při tlaku $1 \cdot 10^{-4}$ Torr je $\pm 3 \%$. Volbou větších objemů V a menších průměrů kapilár lze dosáhnout horního tlakového limitu tohoto typu manometru $7,5 \cdot 10^{-7}$ Torr, při němž však přesnost měření v nejlepším případě činí $\pm 15 \%$. Nejmenší možný poloměr r činí cca $0,4 \text{ mm}$, poněvadž z kapilár o menší světlosti rtuť již samovolně nevytéká.

McLeodův manometr měří absolutní tlak, jehož velikost není závislá na druhu plynu. Proto poskytuje správné výsledky i pro směsi plynů. Nemůže však správně měřit tenzi par, které při stlačení v měřicí kapiláře kondenzují. K jeho dalším nevýhodám patří manipulace s velkým množstvím toxické rtuti a nemožnost plynulého sledování změn tlaku v krátkých časových intervalech. Riziku uvolnění velkého množství rtuti při rozbití skleněného manometru lze alespoň zčásti čelit zhotovením zásobní nádoby na rtuť z oceli. V současné době se však McLeodův manometr využívá spíše jen ke kontrole a kalibraci elektrických vakuometrů, takže riziko kontaminace laboratoří rtutí bylo výrazně sníženo.



Obr. 8-14 McLeodův kompresní rtuťový manometr (a), detaily zaplnění kapilár rtutí (b, c) a otočný McLeodův manometr v poloze umožňující vyrovnání tlaku v manometru s měřeným prostorem (d) a v měřicí poloze po překlápění (e)

Zmenšenou variantu představuje tzv. *otočný neboli překlápěcí McLeodův manometr* (Obr. 8-14d,e), který je založen na stejném principu, ale obsahuje pouze cca $10 \text{ cm}^3 \text{ Hg}$.

Přístroj je k měřené aparatuře připojen horizontálně orientovaným kuželovým zábrusem NZ14/23, kolem něhož lze celý vakuometr otáčet. Na počátku měření je otočen tak, že veškerá rtuť je v rezervoáru A a přilehlých trubicích. Po vyrovnání tlaku v manometru s tlakem v měřeném prostoru přístroj otočíme o 90° , aby měřicí i referenční kapilára zaujaly vertikální polohu. Plyn z baňky B je přitom rtuť stlačen v měřicí kapiláře a z rozdílu hladin mezi měřicí a referenční kapilárou lze určit počáteční tlak p_x . Zpravidla je paralelně s kapilárami umístěna nelineární stupnice, z níž lze tlak přímo odečíst (Příloha 8-8). Měřicí rozsah a nejmenší odečitatelná hodnota jsou určeny poměrem objemů baňky B a měřicí kapiláry. U komerčně dostupných přístrojů bývá pro měřicí rozsah 0 – 10 Torr rozlišení $2 \cdot 10^{-2}$ Torr, kdežto vakuometry s rozsahem 0 – 1 Torr dosahují rozlišení $1 \cdot 10^{-3}$ Torr.

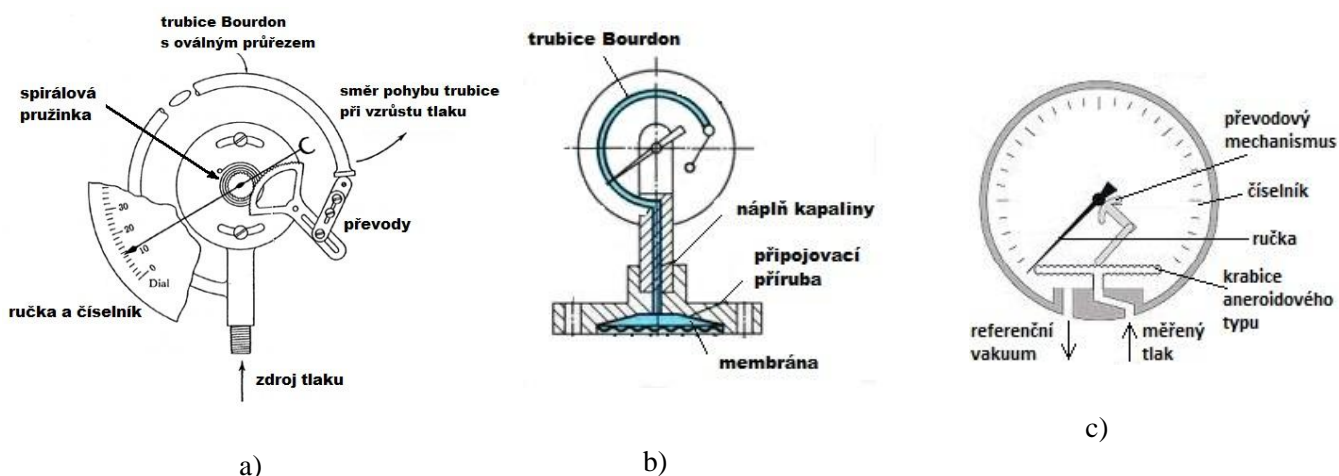
8.3.2 Deformační manometry a vakuometry

Základem měření tlaku přístroji tohoto typu je velikost deformace pružného prvku (čidla). Podle provedení čidla rozlišujeme manometry s trubicí Bourdon, membránové, krabicové a vlnovcové. Tyto manometry můžeme dále rozdělit podle způsobu, který měříme velikost deformace pružného prvku a převádíme ji na údaj o velikosti tlaku. Takový převod lze uskutečnit buď přímo mechanickou cestou anebo nepřímou, transformací deformace na vhodný elektrický signál. Hovoříme potom např. o kapacitních, indukčních, tenzometrických nebo piezoelektrických čidlech tlaku. Pokud jde o měřicí rozsah, ten může být velice široký: robustní manometry typu Bourdon mohou měřit tlaky až 6000 bar, zatímco kapacitní membránové senzory jsou schopny měřit vakuum až 10^{-5} mbar. Protože nabídka deformačních manometrů, jež jsou v současné době na trhu, je neobyčejně rozsáhlá, seznámíme se blíže pouze s několika typy vhodnými pro chemické laboratoře.

Deformační manometry typu Bourdon využívají jako čidlo trubici oválného průřezu, která je stočena do kruhového oblouku o rozsahu 270° a její konec je uzavřen. Otevřeným koncem, který je upevněn na kostře manometru, má dovnitř přístup měřený plyn, jehož tlakem se trubice napřimuje a její konec se vychýlí (Obr. 8-15a). Tato výchylka se mechanicky převádí na pohyb ručky, která na kruhové stupnici manometru ukazuje velikost tlaku.

Ve standardním provedení je měřicí *Bourdonova trubice* obklopena atmosférickým vzduchem, takže manometr udává tlak relativní vzhledem k tlaku atmosférickému. Ten se ovšem běžně pohybuje v rozmezí cca 720 – 760 Torr, což při měření srovnatelných nižších tlaků vede k nežádoucí nepřesnosti. Můžeme ji odstranit měřením absolutního tlaku, kdy referenčním tlakem je hluboké vakuum. Mechanické manometry, v nichž je tlakovým čidlem Bourdonova trubice nebo měřicí krabice anerooidového typu (Obr. 8-15c), lze pro měření absolutního tlaku přizpůsobit dvěma způsoby. Při prvním je skříň manometru hermeticky těsná a v průběhu měření je evakuována alespoň na 10^{-1} Torr. Pokud dovnitř napustíme vzduch o určitém, pevně zvoleném tlaku, může takový přístroj měřit libovolný diferenciální tlak. Při druhém způsobu jsou proti sobě zapojena dvě tlaková čidla stejného typu, z nichž jedno je evakuováno a hermeticky uzavřeno, takže manometr vždy udává tlak absolutní. S oběma

řešeními se můžeme setkat pouze u nejpřesnějších mechanických manometrů s měřicím rozsahem nejvýše 0 – 1500 Torr.



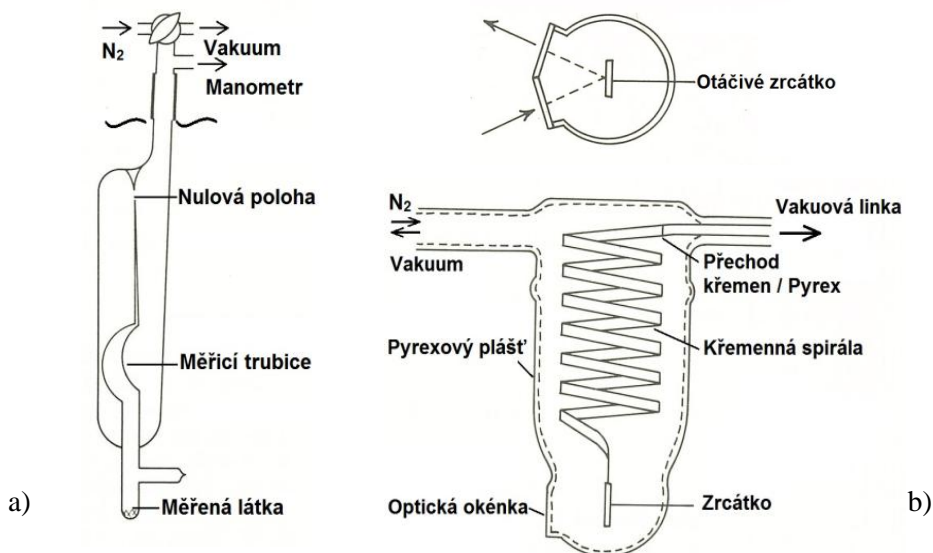
Obr. 8-15 Konstrukce deformačního manometru s trubicí Bourdon (a) a obdobného manometru s předsunutou ochrannou membránou a vnitřní náplní kapaliny (b). Diferenciální, popř. absolutní, manometr s čidlem aneroidového typu (c).

Manometrů tohoto typu existuje nepřehledné množství a liší se měřicím rozsahem, rozlišením a přesností, jakož i kalibrací v různých tlakových jednotkách. Představu o jejich podobě si lze udělat z vyobrazení manovakuometru střední třídy a velkého testovacího manometru v Příloze 8-9a,b. Přesné manometry mívají průměr číselníku alespoň 200 mm, aby bylo možné využít jejich jemného rozlišení, a jsou vybaveny zrcátkem umožňujícím eliminovat chyby odečítání vzniklé z paralaxy. Nejpřesnější mechanické manometry fy Wallace&Tiernan pro vakuum 0 – 1060 mbar abs. a nízké tlaky 0 – 10 bar využívají trubice Bourdon nebo krabice aneroidového typu zhotovené ze speciální niklové slitiny Ni-Span-C. Při rozsahu 0 – 1060 mbar abs. mají rozlišení 1 mbar a měří tlak s přesností $\pm 0,1$ % měřicího rozsahu. Takové manometry by sice plně vyhovovaly pro přesné dávkování plynů na základě p - V - T měření, jsou však příliš velké a těžké a jejich cena převyšuje cenu kapacitních membránových manometrů se srovnatelnými parametry. Proto se využívají spíše jako sekundární standardy při testování a kalibraci jiných přístrojů.

Pro využití v laboratoři přicházejí v úvahu zejména malé manometry pro tlaky 0 – 300 (600) mbar, které mohou indikovat nastavený přetlak inertního plynu při anaerobních pracovních technikách. Při práci na vakuových linkách se mohou uplatnit rovněž absolutní manometry s rozsahem 0 – 1060 mbar a rozlišením ≤ 5 mbar, které mají dostatečnou přesnost (0,25 – 0,50 % měřicí škály) pro většinu tenzimetrických odměřování plynů v preparativní chemii. Budeme-li pracovat s agresivnějšími plyny, je samozřejmě třeba vybrat takový manometr, jehož čidlo a další části, vystavené měřenému médiu, jsou zhotoveny z dostatečně korozivzdorného materiálu. V takových případech můžeme volit mezi nerez ocelí a kombinací Monel/Inconel, která je odolná zejména vůči fluoru a agresivním fluoridům. Převážná většina deformačních manometrů má ovšem čidla ze slitin mědi: mosazi, berylliového bronzu nebo tombaku.

Jiné řešení, používané však spíše pro průmyslové účely, představuje předřazení pružné membrány z korozivzdorného materiálu před vlastní Bourdonovu trubici, která je zcela vyplněna vhodnou kapalinou pro přenos tlaku, např. silikonovým olejem (Obr. 8-15b a Příloha 8-9c). Poněvadž kapaliny jsou nestlačitelné, změna tlaku plynu, která působí deformaci membrány, se přenáší kapalinovou náplní na pohyb Bourdonovy trubice. Dochází však k určitému snížení citlivosti a přístroje tohoto typu nejsou vhodné pro měření podtlaku.

Pro precizní měření nízkých tlaků agresivních sloučenin (vyjma fluoridů) při snížených nebo zvýšených teplotách bývají využívána skleněná nebo křemenná tlaková čidla, jež představují určitou variantu Bourdonovy trubice, poněvadž převádějí působící tlak na změnu polohy nebo rotaci zakončení čidla. Skleněné membránové čidlo má obvykle tvar duté lžičky (angl. *spoon gauge*), která přechází do skleněného vlasu (Obr. 8-16a), jehož zakončení při změnách tlaku mění svoji polohu. V případě křemenného manometru je čidlem spirála z tenkostěnné zploštělé trubice, u níž je deformace při změně tlaku převáděna na částečnou rotaci koncového zrcátka, které odráží světelnou značku (Obr. 8-16b). To sice umožňuje převod tlakové změny na elektrický signál a kalibraci stupnice v jednotkách tlaku, jednodušší však je využívat obě čidla jako indikátory ekvivalence vnitřního a vnějšího tlaku. Za tím účelem jsou čidla vložena do skleněného pláště, který umožňuje měnit vnější tlak vzduchu nebo dusíku tak, aby čidlo vykazovalo nulovou výchylku. Velikost vnějšího tlaku měříme přesným rtuťovým, mechanickým nebo elektronickým manometrem. Konstrukce těchto manometrů zpravidla umožňuje jejich temperaci v termostátované kapalinové nebo vzdušné lázni, takže tlakové čidlo, přírodní trubice i nádobka s měřenou látkou mohou být udržovány při zvolené teplotě, kterou lze v určitém rozsahu měnit. Takové přístroje umožňují např. sledování závislosti tenze par na teplotě pro látky, jako jsou Br_2 , PCl_5 či $(\text{SeO}_2)_x$, nebo provádění tenzimetrických titrací apod.

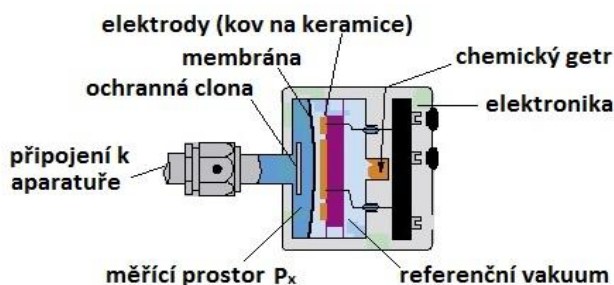


Obr. 8-16 Skleněný membránový (a) a křemenný spirálový manometr (b)

Změny tvaru elastických tlakových čidel v deformačních manometrech lze registrovat nejen mechanickou cestou, nýbrž i převodem tlakové změny na elektrický signál.

Z konstrukčního hlediska se v těchto případech jedná buď o tzv. *aktivní tlakový převodník*, který produkuje vlastní elektrický výstup nebo jde o *pasivní převodník*, jenž vhodně moduluje elektrický signál přiváděný z vnějšku. Typickým představitelem aktivních převodníků jsou piezoelektrické snímače tlaku, jejichž základem je některý necentrosymetrický krystal, např. křemene. V chemických laboratořích se však častěji setkáme s kapacitními membránovými manometry, které patří mezi převodníky pasivní a jsou vhodnější pro měření vakua. Některé přístroje mohou mít podobu klasického manometru Bourdon s digitálním displejem (Příloha 8-10), častěji je však čidlo odděleno od vlastního měřicího přístroje.

Konstrukci kapacitního membránového čidla fy MKS Baratron znázorňuje Obr. 8-17. Jeho základem je radiálně předpjatá, kruhová kovová membrána, na niž z jedné strany působí měřený tlak a na straně druhé je evakuovaný prostor obsahující chemický getr, jenž by měl pohltit vzduch případně pronikající netěsnostmi do referenčního vakua. Na keramické podložce pod membránou jsou upevněny kovové elektrody, které spolu s membránou vytvářejí deskový kondenzátor, jehož kapacita se mění podle vzdálenosti membrány od elektrody. Tato změna kapacity je úměrná tlaku působícímu na membránu a je poté převedena na elektrický signál. Kondenzátor v membránovém čidle je proto součástí vysokofrekvenčního oscilačního obvodu, který změnu jeho kapacity převádí na změnu frekvence, jež je úměrná velikosti výchylky membrány.



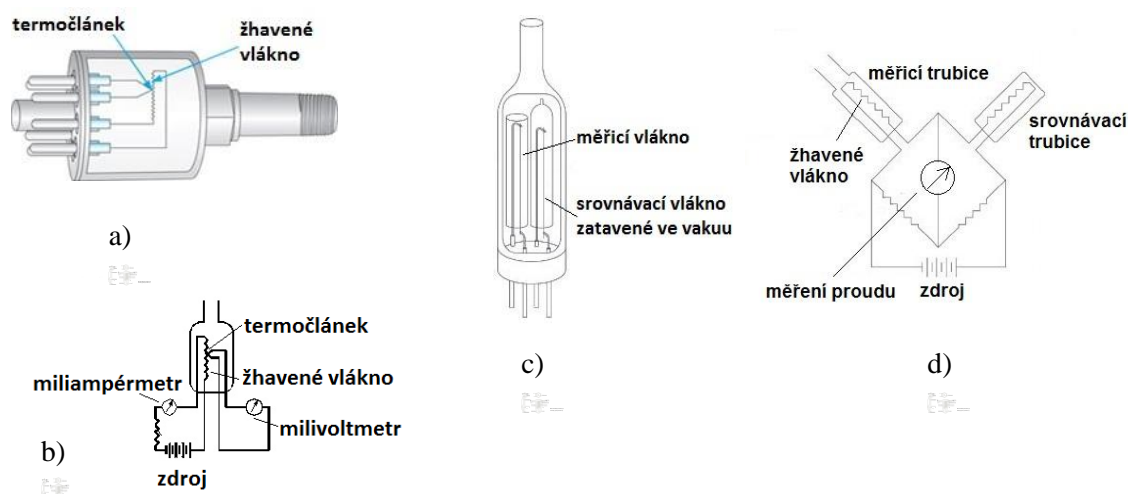
Obr. 8-17 Konstrukce čidla membránového kapacitního manovakuometru

Kapacitní membránové manometry dosáhly značného rozšíření, poněvadž mohou přesně určovat tlak ve velmi širokém rozmezí $5 \cdot 10^{-5}$ mbar až $5 \cdot 10^2$ bar a podle velikosti tlaku a měřicího rozsahu dosahují typické přesnosti 0,25 – 0,005 % odečítané hodnoty. Uvedené rozmezí nemůže ovšem zvládnout jediné čidlo. Kapacitní manometry fy MKS Baratron obvykle pokrývají 5 dekád měřicího rozsahu, např. $1 \cdot 10^{-2}$ – 10^3 Torr nebo $1 \cdot 10^{-5}$ – 1 Torr. Pro chemické aplikace jsou kapacitní čidla vhodná, poněvadž mohou být zhotovena z vysoce odolných materiálů. Materiálem membrány je obvykle nerez ocel, ale v případě potřeby lze použít také niklové slitiny Inconel nebo Hastelloy, popř. membránu potáhnout stříbrem, jež je velmi odolné vůči elementárním halogenům. Vyobrazení kapacitního senzoru Baratron lze nalézt v Příloze 8-11). Kapacitní čidlo VSK 3000 fy Vaccubrand zase využívá membránu z Al_2O_3 keramiky, jež je rovněž chemicky velmi odolná. Hodláme-li však měřit tlak nějakého agresivního plynu či par, je účelné zjistit, které materiály jsou uvnitř čidla měřené látky vystaveny. Pájení měkkou pájkou nebo těsnění z Vitonu mohou životnost čidla opravdu výrazně snížit.

8.3.3 Elektronické vakuometry založené na nepřímých metodách měření hustoty plynu

Zatímco mechanické a kapalinové vakuometry měří celkový tlak a naměřená hodnota nezávisí na druhu plynu, v případě elektronických vakuometrů naměřené hodnoty tlaku na druhu plynu zpravidla výrazně závisejí. Je tomu tak proto, že tlak plynu, jenž je přímo úměrný jeho hustotě, zjišťujeme nepřímo, např. na základě jeho viskozity nebo tepelné vodivosti, které se ovšem u jednotlivých plynů značně liší. Existuje celá řada vakuometrů, jež pracují na těchto a podobných principech, popíšeme však blíže pouze dvě skupiny, které se běžně používají pro měření v oblasti středního a vysokého vakua.

Tepelné vakuometry využívají skutečnosti, že tepelná vodivost plynu v oblasti vakua závisí na jeho tlaku. Umístíme-li do vakua tenký, konstantním proudem vyhřívaný drátek, jeho povrchová teplota bude snižována odvodem tepla přítomnými atomy či molekulami plynu tím více, čím bude tlak plynu vyšší. V čidle termočlánekového vakuometru (Obr. 8-18a) je drátek o průměru 0,1 mm vyhříván konstantním stejnosměrným proudem 20 – 200 mA a jeho teplota je sledována termočlánekem, jehož spoj je v těsné blízkosti drátku. Uspořádání v měřicím elektrickém obvodu znázorněném na Obr 8-18b umožňuje měřit tlak v rozsahu cca $1 \cdot 10^{-3}$ – 1 až 2 Torr.



Obr. 8-18 Konstrukce termočlánekového čidla (a) a schéma jeho zapojení (b).
Konstrukce čidla vakuometru Pirani (c) a jeho zapojení do Wheatstoneova mostu (d)

Po určitých úpravách čidla, konverzi analogového signálu na digitální a jeho elektronickém zpracování však lze měřicí rozsah rozšířit až k 800 Torr. Dolní hranici rozsahu však změnit nelze, poněvadž ztráty způsobené tepelnou vodivostí přívodů a vyzařováním povrchu drátku, by již převyšovaly odvod tepla způsobený tepelnou vodivostí plynu. Při celkovém měřicím rozsahu $1 \cdot 10^{-3}$ – 1 Torr lze v příznivém případě dosáhnout přesnosti ± 1 mTorr pro rozmezí 1 – 20 mTorr a přesnosti ± 5 % odečítané hodnoty pro tlak od 20 – 1000 mTorr.

Protože tepelná vodivost jednotlivých plynů závisí mj. na jejich molekulové, resp. atomové hmotnosti, jsou termočlánekové vakuometry kalibrovány na vzduch, popř. dusík, jež

mají shodnou tepelnou vodivost. Naměřené hodnoty pro ostatní plyny jsou proto nesprávné a je nutno je vydělit korekčním faktorem, jehož hodnota se u běžných plynů pohybuje od 0,67 pro H_2 až k 1,56 pro Ar.

Termočláňkové čidlo je třeba chránit před parami organických sloučenin a vývěvového oleje, jež mohou na povrchu vyhříváňého vlákna vytvářet povlaky, které snižují odvod tepla plynem. V takových případech je třeba čidlo opakovaně propláchnout vhodným rozpouštědlem, poté destilovanou vodou, methanolem a vysušit je ve vakuu. Vždy je nutno zabránit kontaminaci čidla rtuťovými parami, které ho mohou nevratně poškodit.

Vakuometr Pirani je rovněž založen na měření tepelné vodivosti plynu, zjišťuje ji však měřením elektrického odporu vyhříváňého kovového vlákna. Čím je totiž tlak plynu nižší, tím méně tepla je molekulami plynu z vlákna odváděno a teplota vlákna stoupá, což se projeví nárůstem jeho elektrického odporu. V čidle Pirani (Obr. 8-18c) jsou dvě identická vyhříváňá vlákna, z nich jedno je exponováno měřenému vakuu, kdežto druhé je zataveno ve skleněné trubičce, obsahující referenční vysoké vakuu o známém tlaku. Měřicí a srovnávací vlákno jsou spolu s dalšími dvěma odpory zapojeny do Wheatstoneova mostu, který je součástí elektrického měřicího obvodu znázorněného na Obr. 8-18d. V současné době se elektrický výstup čidla většinou zpracovává v elektronických obvodech, které měří příkon proudu potřebného k udržení konstantního odporu a tudíž i stálé teploty měřicího vlákna. Udržování konstantní nižší teploty vlákna přitom snižuje odvod tepla vyzařováním a zvyšuje proto přesnost měření.

Čidlo Pirani má lineární výstup v rozmezí 10^{-4} až 10^{-2} Torr, při vyšším tlaku je výstup zhruba logaritmický. Jeho elektronickou linearizací je možné měřicí rozsah rozšířit až k atmosférickému tlaku. Přesnost měření dosahuje asi 2 % v kalibračním bodě a okolo ± 10 až 15 % indikované hodnoty pro tlaky vyšší než $1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Chemická odolnost čidla je dobrá, zejména pokud jsou vyhříváňá vlákna z Pt nebo Ni. Podobně jako u termočláňkového čidla jsou i zde tlakové údaje závislé na druhu plynu. Výrobci čidla kalibrují na vzduch a pro jiný plyn je naměřený tlak třeba korigovat. Vhodný typ pro chemické laboratoře představuje např. digitální vakuometr Vaccubrand DCP 3000 s čidlem VSP 3000 (Příloha 8-12)

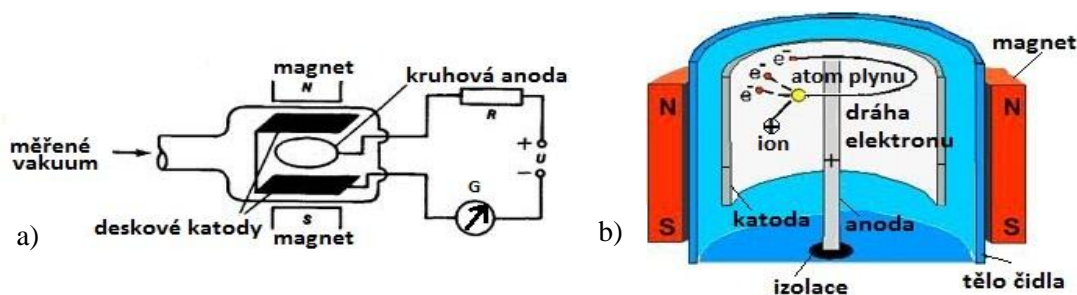
Pro měření nízkých tlaků v oblasti HV a UHV se nejčastěji používají *ionizační vakuometry*, u nichž plyn nejdříve zčásti ionizujeme a poté měříme iontový proud protékající mezi katodou a anodou, jenž je úměrný tlaku plynu. Ionizace zbytkového plynu je realizována srážkami s energetickými elektrony, které jsou emitovány buď žhavenou katodou nebo tichým výbojem probíhajícíím v okolí studené katody.

Vakuometry se studenou katodou jsou pro měření tlaku v chemických vakuových aparaturách vhodnější, poněvadž studená katoda není atakována reaktivními sloučeninami natolik, jako katoda žhavaňá. Mezi elektrodami vakuometru Penning bývá stejnosměrné napětí okolo 2 kV, které excituje v plynu tichý studený výboj. Aby pravděpodobnost srážek elektronů s molekulami plynu byla dostatečně velká a výboj se udržel i při velmi nízkých tlacích, pohybují se elektrony v poli permanentního magnetu (Obr. 8-19a), jehož siločáry kolmo protínají siločáry elektrického pole. Tak jsou elektrony přinuceny pohybovat se po spirále, jejich dráha je prodloužená a pravděpodobnost srážek s molekulami plynu zvýšena.

Kladně i záporně nabitě částice vzniklé při srážkách potom putují k odpovídajícím elektrodám a vytvářejí přitom výbojový proud, jehož velikost je úměrná tlaku plynu. Horní

hranice měřicího rozsahu je přitom určena skutečností, že nad 10^{-2} mbar tichý výboj přechází na výboj doutnavý, provázený intenzivním světelným zářením, kde již proud při stálém napětí závisí na tlaku jen v omezené míře a nelze jej využít pro měření.

Pro dosažení co největšího měřeného proudu byly u ionizačních vakuometrů se studenou katodou postupně zkoušeny různé tvary obou elektrod a měnila se i síla a orientace magnetického pole. Z důvodů menšího měřicího rozsahu a nižší přesnosti byla počáteční Penningova konstrukce s válcovou anodou a deskovými katodami nahrazena *magnetronem* s centrální katodou tvořenou trubičkou nebo drátem. Nakonec převážily výhody uspořádání, v němž je v ose čidla tyčinkovitá anoda, kterou obklopuje válcová katoda (Obr. 8-19b) a které se proto nazývá *inverzní magnetron*. Navzdory provedeným konstrukčním změnám je však i toto čidlo výrobci často označováno jako Penningovo.



Obr. 8-19 Konstrukce a schema zapojení Penningova vakuometru (a). Konstrukční řešení inverzního magnetronu (b)

U všech ionizačních vakuometrů jsou naměřené údaje tlaku závislé na druhu plynu. Přístroje jsou kalibrovány na vzduch nebo dusík, pro ostatní plyny je změřený tlak třeba vydělit korekčním faktorem, který nabývá následujících hodnot:

Plyn	He	H ₂	O ₂	N ₂	Ar	CO ₂	Kr	Xe	aceton
Korekční faktor	0,15	0,46	0,84	1,00	1,19	1,37	1,86	2,73	5

Původní vakuometry Penning byly schopny měřit do $10^{-6} - 10^{-7}$ Torr, zatímco vakuometr s čidlem typu inverzní magnetron má obvykle měřicí rozsah $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-8}$ (10^{-11}) Torr. Při měření tlaku dusíku dosahuje přesnosti ± 30 % odečítané hodnoty a reprodukovatelnost se pohybuje okolo ± 5 %. Přesnost měření může významně ovlivnit skutečnost, že čidlo se studenou katodou současně působí jako iontová vývěva s čerpací rychlostí $0,1 - 0,5 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Může se proto stát, že plyny v čidle budou vyčerpány dříve, než se tlak mezi aparaturou a čidlem stačí vyrovnat a vakuometr bude vykazovat nižší tlak, než je skutečný tlak v aparatuře. Můžeme tomu čelit umístěním čidla co nejbliže k aparatuře a propojením čidla s aparaturou potrubím s co největší světlostí.

Přehled typických měřicích rozsahů jednotlivých typů vakuometrů uvádí následující tabulka.

TYPICKÉ MĚŘICÍ ROZSAHY VAKUOMETRŮ [Torr]																
TLAKOVÉ ČIDLO	10^3	760	10^2	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}
BOURDON		760 – 7,5 Torr														
MEMBRÁNOVÉ	1500 – 0,75 Torr															
KAPACITNÍ	2000 – 10^{-5} Torr															
TERMO-ČLÁNKOVÉ		760 – 10^{-3} Torr														
PIRANI		760 – 10^{-4} Torr														
PENNING							10^{-2} – 10^{-9} Torr									

8.4 Zjišťování a lokalizace netěsností vakuových aparatur a jejich součástí

Při práci na vakuových linkách, ale i při využívání Schlenkovy techniky, je samozřejmě nezbytné pravidelně kontrolovat, zda používané aparatury jsou vakuově těsné. Netěsnící vakuová linka, do níž proniká atmosférický vzduch, by:

- neumožňovala dosažení nízkého tlaku cca 10^{-6} Torr a tím i dostatečné odplynění vnitřního povrchu, jakož i elastomerů a plastů z fitinků a ventilů
- po izolaci od čerpací aparatury statické vakuum v pracovním potrubí rychle pokleslo, takže by nezbyl dostatek času pro provedení plánovaných operací
- vlhký atmosférický vzduch pronikající dovnitř aparatury způsobil nežádoucí reakce se sloučeninami podléhajícími hydrolýze nebo oxidaci kyslíkem.

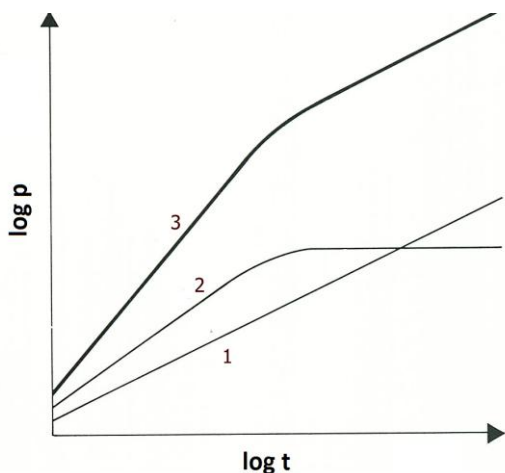
Obdobné komplikace lze očekávat i u aparatur Schlenkova typu, především při vakuové destilaci nebo sublimaci, při podtlakové filtraci a vakuovém sušení.

Proto před započítím práce ověřujeme, jestli při obvyklém uspořádání lze aparaturu v přiměřené době evakuovat na požadovaný tlak. Předpokladem ovšem je, že vývěva, resp. celá čerpací aparatura, je schopna dosáhnout svého limitního tlaku a že používaný vakuometr udává správné a přesné hodnoty. Proto nejdříve testujeme samotnou vývěvu a vakuometr.

Jsou-li vývěva i vakuometr v pořádku, může být důvodem pro neschopnost dosažení mezního tlaku nebo jeho rychlého nárůstu po přechodu ke statickému vakuu odplyňování. To je způsobeno desorpcí plynů či par těkavých látek a zejména vody z vnitřních stěn aparatury, jakož i jejich uvolňováním ze zábrusového tuku nebo těsnicích O-kroužků a teflonových jehel ventilů. Úplnější desorpce vyžaduje vakuum alespoň 10^{-6} Torr a je-li aparatura nově sestavená, např. po čištění, je nutné čerpání po dobu mnoha hodin. Obtížné je zejména odstranění polárních molekul vody z povrchu skla, které vyžaduje *vypékání* aparatury ve vysokém vakuu při minimální teplotě $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Jelikož mazané zábrusy nebo kohouty vyhřívat nelze a sklo-teflonové ventily, resp. O-kroužkové spoje, je možné vyhřívat pouze na teplotu, kterou snese nejméně odolný konstrukční materiál, chemické skleněné vakuové aparatury většinou vypékat nemůžeme. Proto se v nich statické vakuum obvykle rychle zhoršuje. Zčásti tomu lze čelit vyhřátím skleněných částí aparatury horkovzdušnou pistolí nebo jejich opatrným přežíháním nesvítivým plamenem plynového hořáku.

Rozlišit mezi odplyňováním a skutečnou netěsností, kdy do aparatury proniká atmosférický vzduch, můžeme sledováním časové závislosti poklesu tlaku v aparatuře nebo v její oddělitelné části, po dosažení nejnižšího možného tlaku a odpojení vývěvy. Zaznamenáváme-li tlak v několikaminutových a později až hodinových intervalech, získaný graf závislosti tlaku na čase bude odpovídat některé z křivek uvedených v Obr. 8-20.



Obr. 8-20 Závislost tlaku v izolované aparatuře na čase v případě natékání skutečnou netěsností (1), odplyňování (2) a souběžného natékání i odplyňování (3)

Jestliže aparatura byla dobře odplyněna, ale je v ní jedna nebo více reálných netěsností, tlak bude narůstat stále stejnou rychlostí a grafem bude přímka 1. Pokud aparatura dobře těsní, ale nebyla zcela odplyněna, nárůst tlaku se bude postupně zpomalovat a v okamžiku, kdy bude dosaženo rovnováhy mezi sorpcí a desorpcí neodčerpaných plynů, se vzrůst tlaků zastaví úplně (křivka 2). V případě souběžného natékání i odplyňování aparatury obdržíme křivku 3, v níž je tlak součtem obou příspěvků.

Registrujeme-li údaje o vzrůstu tlaku dostatečně dlouhou dobu, můžeme vypočítat velikost netěsnosti ze vztahu

$$Q = \frac{P_2 - P_1}{t} V \quad [\text{dm}^3 \text{ Torr s}^{-1}], \text{ kde } t \text{ [s]} = \text{doba potřebná k nárůstu tlaku z hodnoty}$$

P_1 na P_2 ; V [dm^3] = objem vakuové aparatury, v níž měříme tlak. Pro zjištění velikosti skutečné netěsnosti volíme P_1 a P_2 až v oblasti, kde odplyňování již nepřispívá k nárůstu tlaku a křivka 3 přešla opět v přímku, tentokrát rovnoběžnou s horizontální osou grafu.

Zjistíme-li uvedeným postupem, že v aparatuře je opravdu netěsnost, je třeba ji lokalizovat a odstranit. V chemických aparaturách, jež jsou převážně skleněné, jsou obvyklými příčinami netěsnosti:

- otvor ve stěně, jenž může mít podobu praskliny nebo miniaturního kapilárního otvůrku (angl. *pinhole*), který vzniká při sklofoukačském zpracování skla, nejčastěji v místě zátavů a bočních nástavů trubic nebo zátavů kovu do skla. Takové otvůrky jsou tedy přítomny již od výroby, a proto novou nebo opravenou aparaturu musíme vždy pečlivě prověřit z hlediska jejich výskytu. Naproti tomu praskliny se často tvoří v důsledku tepelného pnutí při náhlém lokálním ohřevu nebo ochlazení, popř. mohou vznikat čistě mechanickou cestou při rozebírání či mytí aparatury.
- závady spojovacích a uzavíracích prvků aparatury, tj. zábrusů, šroubových spojů a uzávěrů, fitinků, kohoutů a ventilů. Mohou být způsobeny špatným namazáním zábrusů a kohoutů, chybným sestavením šroubového spoje anebo mechanickým poškozením či opotřebením elastomerového O-kroužku nebo PTFE těsnění.

Nenajdeme-li netěsnost při vizuální kontrole, můžeme se u skleněných aparatur, jež jsou evakuovány na tlak $10^{-1} - 10^{-3}$ Torr pokusit ji vyhledat pomocí vysokofrekvenční zkoušečky vakua (angl. *Tesla coil*). Zkoušečka má obvykle tvar pistole (Příloha 8-13), jejíž spoušť slouží jako okamžitý spínač. Na zkušební elektrodu tvaru drátěného štětečku nebo smyčky je ze sekundárního vinutí vysokonapětového transformátoru vyvedeno regulovatelné napětí 30 – 50 kV o frekvenci cca 1,5 MHz. Vysoké napětí ionizuje molekuly plynu ve svém okolí a v nízkém nebo středním vakuu budí doutnavý výboj.

Lze ji využít:

- k vyhledávání a lokalizaci reálných netěsností v nekovových aparaturách
- k orientačnímu zjišťování úrovně vakua podle typu a barvy světelného úkazu při doutnavém výboji

Při vyhledávání netěsností postupujeme následujícím způsobem:

Pomalou pohybujeme elektrodou zkoušečky 1 – 2 cm nad evakuovanou skleněnou aparaturou, v níž dochází k doutnavému výboji, jehož tvar a zabarvení jsou určeny úrovní vakua a složením plynu. Přiblížíme-li se k netěsnosti, dlouhá modrá jiskra zamíří z elektrody přímo do ní a otvor nebo prasklinka se prozradí intenzivním bílým zářením. Nalezenou netěsnost

vyznačíme popisovačem skla a elektrodu od netěsnosti rychle vzdálíme, poněvadž pokračující výboj by otvůrek zvětšoval.

Tento postup nelze použít, jestliže:

- v blízkosti elektrody je kovový předmět (přechod kov – sklo, zátav drátu, kovový fitink či ventil anebo laboratorní držák), který pro výboj představuje uzemnění.
- sklo je příliš tenké ($< 0,5$ mm) a může být výbojem proraženo. Projevuje se to zejména u drobných bublinek, jež ve sklovině zůstávají, pokud při zpracování měla příliš velkou viskozitu.
- povrch skla je v těsném kontaktu s elastomerovým O-kroužkem nebo předmětem z PTFE (jádro kohoutu, zábrusová manžeta), na jejichž povrchu může jiskra vypálit kanálek, a tak je neopravitelně poškodit.
- netěsnost je způsobena špatně namazaným zábrusem či kohoutem, kde se často vyskytuje spleť tenounkých kanálků, jejichž netěsnosti jsou pod hranicí detekovatelnosti.

V takových případech se můžeme pokusit využít změn ve zbarvení výboje indukovaného *vf zkoušečkou* po proniknutí některého testovacího plynu netěsností dovnitř aparatury. Zkoušečkou vybudíme výboj co nejbližší podezřelému místu na trase směrem k vývěvě. Výboj má obvykle slabé růžově-fialové zbarvení, způsobené zbytkovým vzduchem, popř. dusíkem. Poté k místu s přepokládanou netěsností přiblížíme smotek vaty napuštěný acetonem, případně jím vymezený úsek skleněné trubice potřeme. Dotkneme-li se netěsnosti, proniknou páry acetonu dovnitř aparatury a zbarvení výboje se změní na tyrkysově modré, jež po odčerpání par rychle přejde na purpurově červené. Alternativně lze použít oplachování povrchu zkoušené aparatury proudem zkušebního plynu, např. CO_2 , který mění zbarvení výboje na zelenobílé. Abychom dosáhli v okolí aparatury vyšší koncentrace plynu, a tak zvýšili citlivost detekce, je možné na část aparatury navléknout plastový sáček, který zkušebním plynem naplníme.

Jelikož vnímání barevných odstínů výboje může být značně subjektivní, je vhodné si vše ověřit s uměle vytvořenou netěsností. Zkoušíme obvykle za šera nebo při zatemněných oknech, aby zbarvení výboje bylo lépe patrné. Před zapojením zkoušečky neopomeneme vypnout elektronické vakuometry připojené ke zkoušené aparatuře, popř. PC a jiné elektronické přístroje v okolí, aby nedošlo k jejich poškození vyzařovanými radiovými vlnami.

Poněvadž charakteristický tvar výboje indukovaného *vf zkoušečkou* i jeho zbarvení se mění podle tlaku plynu, můžeme zkoušečku použít rovněž k orientačnímu určení úrovně vakua v čerpaných aparaturách se zbytkovým vzduchem (Příloha 8-14). Vztahy mezi úrovní vakua a zbarvením i utvářením výboje zachycuje následující přehled:

p / Torr	Zbarvení	Utváření a rozsah výboje
10 – 1	purpurové	úzký paprsek
1 – 10 ⁻¹	růžové	výboj zprvu pouze v blízkosti elektrody
10 ⁻¹ – 10 ⁻²	namodralé	výboj se šíří v evakuovaném prostoru
10 ⁻² – 10 ⁻³	modravé	světélkování pouze na vnitřním povrchu skla
<10 ⁻³	žádné	k výboji nedochází

V aparaturách kontaminovaných chemickými sloučeninami, jež se postupně uvolňují ze zábrusového tuku nebo z elastomerů a plastů, však zbarvení výboje může být odlišné.

K vyhledávání netěsností lze rovněž využít termočlánekového nebo Piraniho vakuometru, jež jsou standardní součástí každé aparatury pracující v oblasti středního vakuu. Uvedené vakuometry využívají ke zjišťování tlaku měření tepelné vodivosti plynů a jsou kalibrovány na vzduch nebo dusík. Pokud tedy budeme jednotlivé části zkoušené aparatury zvenčí ofukovat plynem s výrazněji odlišnou tepelnou vodivostí a tento plyn bude nějakou netěsností nasát dovnitř, vakuometr krátce poté ukáže zdánlivě vyšší nebo nižší tlak v aparatuře. Výsledek bude záviset na tom, zda použijeme plyn s vyšší nebo nižší tepelnou vodivostí, než má vzduch. Protože malými netěsnostmi snáze proniknou plyny s nevelkými molekulami či atomy a s nízkou viskozitou, využívají se pro daný účel zejména helium nebo vodík. Poněvadž mají vyšší tepelnou vodivost než vzduch, jejich nasátí se projeví krátkodobým zdánlivým vzrůstem tlaku, který ve skutečnosti v průběhu testování zůstává na stejné úrovni.

V dřívějších dobách byly komerčně běžně dostupné halogenové detektory netěsností, které využívají skutečnosti, že sloučeniny s vysokým obsahem halogenů, např. freony, zvyšují emisi kladných iontů (Na⁺, K⁺) z povrchu Pt anody navinuté na keramické tyčince a žhavené na cca 800 °C. Velikost iontového proudu, jenž směřuje na válcovou Pt katodu, která obklopuje anodu, je zvýšena dopováním keramického nosiče alkalickými kovy. Prokázat lze iontový proud o intenzitě ~10⁻⁸ A, což odpovídá parciálnímu tlaku testovacího CF₂Cl₂ (Freon 12) cca 10⁻⁶ mbar. Při hledání netěsností se sonda detektoru zabuduje do zkoušené aparatury před hlavní vymrazovačku a v průběhu čerpání se povrch aparatury postupně ofukuje Freonem 12, který se vypouští dlouhou jehlou z testovací pistole v blízkosti předpokládaných netěsností. Nasátí freonu dovnitř aparatury se projeví nárůstem iontového proudu na měřicím mikroampérmetru a současně je indikováno také světelným a akustickým signálem.

Halogenové detektory netěsností mohou být využity ve vakuových aparaturách s nízkým, středním i vysokým vakuem a nejmenší detekovatelná netěsnost se může pohybovat mezi 1·10⁻⁶ – 5·10⁻⁷ dm³ mbar s⁻¹. Vzhledem k zásadnímu omezení výroby a používání freonů po přijetí Montrealského protokolu v r. 1985 však byla jejich výroba zastavena, takže v současné době se lze setkat pouze se staršími přístroji. Freon 12 je sice možné nahradit některým chlorovaným rozpouštědlem, např. CH₂Cl₂ nebo CHClCCl₂, dosahovaná citlivost však může být snížena.

Nejcitlivější detektory netěsností jsou založeny na měření obsahu testovacího plynu ve zkoušené aparatuře prostřednictvím hmotnostního spektrometru. V této roli je obvykle

využíván zjednodušený kvadrupólový hmotnostní spektrometr, jenž je optimalizován pro detekci ^4He . Helium se používá jako testovací plyn, poněvadž jeho malý atom dobře proniká i velmi malými netěsnostmi a jeho relativní atomová hmotnost je poměrně vzdálená od M_r ostatních plynů, což umožňuje dosažení větší citlivosti spektrometru. Výhodou je rovněž jeho nízký parciální tlak ve vzduchu $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ mbar (5 ppm), snadná dostupnost a okolnost, že se jedná o chemicky inertní, netoxický a nehořlavý plyn.

Pro zjišťování netěsností se detektor připojí k evakuované aparatuře, jejíž povrch je postupně ofukován bodovým zdrojem plynného helia. Dojde-li k nasátí helia dovnitř, je netěsnost indikována akusticky i světelným signálem a z intenzity iontového proudu lze soudit na velikost netěsnosti. Citlivost současných heliových detektorů netěsností se obvykle pohybuje v rozmezí $10^{-4} - 10^{-8}$ dm^3 mbar s^{-1} , při menších netěsnostech však již působí problémy přirozená koncentrace helia ve vzduchu. Elektronické potlačení pozadí ale umožňuje rozšířit hranici citlivosti až k $5 \cdot 10^{-11}$ dm^3 mbar s^{-1} .

Při detekci nízkých koncentrací helia způsobuje největší komplikace absorpce He v konstrukčních materiálech, zejména v elastomerech a plastech, jejichž použití je proto třeba omezit na minimum nebo vyloučit. Široké používání sklo-teflonových ventilů a těsnících O-kroužků v chemických vakuových aparaturách prakticky vylučuje možnost jejich testování v oblasti zvýšené citlivosti heliových detektorů. Proto se také vakuové linky pro práci se statickým vakuem 10^{-6} mbar nebo nižším konstruují s kovovými ventily a fitinky, na něž jsou skleněné části nataveny, takže aparatury lze vypékat ve vakuu při teplotách 200 – 300 °C.

Vyhledávat netěsnosti heliovým detektorem lze také při obráceném postupu, kdy je aparatura napuštěna mírným přetlakem He a v okolí míst, kde lze přepokládat výskyt netěsností, je vzduch nasáván dutou jehlou a veden do detektoru. Používání této varianty je však omezeno spíše na kovové vakuové aparatury, jež jsou vůči menšímu přetlaku spolehlivě odolné. Obrácený postup je ostatně možné použít i pro jiné plyny, pouze je třeba provádět detekci na základě specifických vlastností vybraného plynu. Lze tak např. detekovat z aparatury unikající helium nebo vodík na základě sledování změn tepelné vodivosti nasávaného vzduchu *katarometrem*, anebo indikovat ve vzduchu přítomnost SF_6 či jiného plynu s vysokým obsahem halogenů pomocí detektoru vybaveného čidlem elektronového záchytu (ECD).

9 ANAEROBNÍ TECHNIKY V CHEMICKÉ SYNTÉZE

Při chemické syntéze se často setkáváme s produkty i prekurzory, které při styku s atmosférickým vzduchem samovolně reagují s kyslíkem (např. Na, P₄, NO, AlMe₃) nebo s vodou (NaNH₂, BCl₃, SO₃), popř. s oběma (Na, AlMe₃). Kromě toho existují i sloučeniny, jež za laboratorní teploty reagují s CO₂, např. M^IOH, Ti(NMe₂)₄, RMgX, PhLi) nebo s CO₂ a vodou (alkylaminy, pyridin a jiné dusíkaté báze). Dokonce i poměrně inertní elementární dusík již za normálních podmínek snadno reaguje s kovovým Li a některými komplexy přechodných kovů. Aby bylo možné chemii takových sloučenin blíže studovat, bylo nutno vyvinout pracovní techniky, které umožňují provádění různých laboratorních operací v inertní atmosféře za vyloučení přístupu vzduchu.

Takové anaerobní techniky mohou být založeny buď na uchovávání a manipulaci citlivých sloučenin v ochranné atmosféře plynu, jenž s nimi nereaguje anebo na využití vakua v roli inertní atmosféry. Jako ochranný plyn se zpravidla používá dusík nebo argon, v případě, že je zapotřebí pouze ochrana před vzdušnou vlhkostí, postačí dobře vysušený vzduch. Pro kvantitativní práci s plyny a silně těkavými látkami je výhodné použití speciálních vysokovakuových aparatur, tzv. *vakuumových linek*, v nichž lze ve statickém vakuu podle potřeby destilovat nebo sublimovat těkavé sloučeniny z jedné nádoby do druhé, odměřovat je a provádět s nimi standardní laboratorní operace.

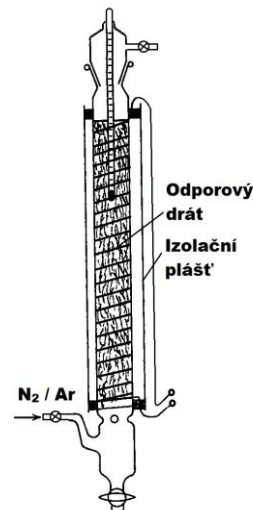
9.1 Inertní plyny a jejich čištění

Dusík i argon jsou komerčně dostupné v tlakových lahvích v čistotě, jež je naprosto dostatečná pro jejich použití jako ochranné atmosféry. Skutečný obsah nečistot ve vybraném plynu vždy zjistíme v technické specifikaci konkrétního výrobce. Udává-li např. firma Linde pro dusík o čistotě 5.0, tj. 99,999 %, obsah nečistot: H₂O 5 cm³ m⁻³ a O₂ 3 cm³ m⁻³, odpovídá to jejich přibližné koncentraci 5 ppm obj. H₂O a 3 ppm obj. O₂, což vyhovuje pro většinu aplikací. V případě zvýšených nároků na čistotu, pak zcela jistě vyhoví dusík či argon čistoty 6.0, s obsahem cca 0,5 ppm obj. vody i kyslíku. Navíc se ze specifikace dozvíme ještě obsah CO₂, CO, C_nH_m, a v případě argonu i obsah N₂.

9.1.1 Odstranění vody

Nemáme-li k dispozici dostatečně čistý dusík či argon anebo hodláme vycházet ze stlačeného vzduchu, můžeme plyn vysušit vhodným

Obr. 9-1 Vyhříváná skleněná kolona s náplní molekulového síta pro odstranění vody, popř. s náplní BTS katalyzátoru, pro odstranění kyslíku z inertního plynu



účinným vysoušedlem, které za normálního tlaku snižuje rovnovážnou koncentraci vodní páry pod $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

V praxi se nejvíce využívají molekulová síta 4 nebo 5 Å, která suší až na hodnotu $p(\text{H}_2\text{O}) \leq 2 \cdot 10^{-5}$ Torr a lze je snadno regenerovat. Granulované síto je obvykle naplněno do vertikální skleněné kolony opatřené elektrickým vytápěním a tepelnou izolací (Obr. 9-1).

Dosažitelný stupeň vysušení plynu závisí na teplotě a míře vyčerpání vysoušecí kapacity síta. Pro molekulové síto 5 Å se udává dosažení rosného bodu -82 °C, při teplotě kolony 20 °C a obsahu adsorbované vody v sítu $3,2$ % hm. Nelze však zapomínat, že adsorpce vody je dynamický proces, který pro dosažení rovnovážného stavu vyžaduje dostatečně dlouhý kontakt sušeného plynu s vysoušedlem o velkém aktivním povrchu. V laboratorním měřítku je proto u sušících kolon s molekulovým sítem doporučováno dodržení následujících parametrů:

Minimální výška adsorpčního lože	0,8 m
Minimální hodnota poměru \varnothing lože/ \varnothing granulí síta	20
Nejvyšší lineární rychlost plynu v koloně	$0,6 \text{ m s}^{-1}$
Nejvyšší teplota plynu vstupujícího do kolony	35 °C

Neumožňuje-li velikost granulí dodržení druhého požadavku, je třeba adekvátně zvětšit výšku adsorpčního lože anebo snížit průtok plynu kolonou. Regeneraci molekulového síta provádíme *in situ* v koloně zahříváním na teplotu $350 - 400$ °C v proudu suchého plynu nebo ve vakuu. Nedoporučuje se překročit přitom teplotu 450 °C, kdy může dojít k omezení až úplné ztrátě sušící účinnosti a kapacity síta. Interval mezi regeneracemi volíme tak, aby přírůstek hmotnosti síta nepřevýšil 3 %. Je účelné zjistit, kolika lahvím používaného stlačeného plynu takový přírůstek odpovídá a o spotřebě plynu si vést záznamy.

Jako ekonomický zdroj suchého plynného dusíku bývá využíván zkapalněný N_2 , který se odebírá z Dewarových nádob, v nichž je skladován. Při menším odběru vystačíme s přirozenou rychlostí jeho odpařování, při větším je nutné odpařování urychlit opatrným ohřevem elektrického topného tělíska ponořeného do kapalného dusíku. Protože při teplotě varu $\text{N}_2(\text{l}) -196$ °C je tenze vodních par řádově 10^{-23} Torr, měl by odpařený dusík být absolutně suchý. Ve skutečnosti tomu tak není a u velkých centrálních rozvodů dusíku trubkami z mědi nebo nerez oceli bývá dosahováno rosného bodu -60 až -70 °C. Při odběru plynného N_2 z běžného 32 dm^3 kontejneru může být jeho vlhkost ještě vyšší a na začátku odběru může rosný bod vzrůst i nad -50 °C. Příčinou vlhkosti je zejména přítomnost droboučkových krystalků ledu v kapalném dusíku. Tyto krystalky jsou proudem odpařeného plynu unášeny do rozvodného potrubí, kde při teplotách nad 0 °C roztají a vzniklá vodní pára kontaminuje okolo proudící dusík.

9.1.2 Odstranění kyslíku

Zbytkový kyslík v inertním plynu můžeme odstranit buď na „mokrém“ anebo na „suchém“ cestě. V prvním případě plyn probubláváme vodným roztokem vhodného redukčního činidla, např. CrSO_4 nebo pyrogallátu draselného. Výhodami tohoto postupu jsou úplné využití redukčního činidla a v případě CrSO_4 také velká rychlost absorpce O_2 v roztoku a jeho snadná regenerace redukcí vznikajícího Cr^{III} amalgamovaným zinkem. Obecnou nevýhodou představuje silná kontaminace inertního plynu nasycenou vodní parou a uvolňování nežádoucích plynů některými redukčními roztoky. Vodné roztoky CrSO_4 např. uvolňují určité množství H_2 a z alkalických roztoků pyrogallolu se zase vyvíjí CO . Z uvedených důvodů se odstraňování kyslíku jeho pohlcováním v redukčních roztocích nepoužívá v případech, kdy je třeba inertní plyn také vysušit. „Mokrém“ postupy se však mohou dobře uplatnit při vytváření inertní atmosféry pro vodné roztoky sloučenin citlivých vůči oxidaci elementární kyslíkem.

Potřebujeme-li suchý a současně kyslíku prostý inertní plyn, zbavujeme ho O_2 prováděním přes lože reaktivního kovu nebo oxidu kovu. Takové lože bývá elektricky vyhříváno navinutým odporovým drátem, poněvadž za vyšší teploty probíhá chemisorpce kyslíku rychleji. Z kovů je pro tyto účely nejčastěji využívána měď, která při teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$ z proudu Ar nebo N_2 efektivně pohlcuje kyslík. Poněvadž i jemné měděné piliny nebo soustružením získané třísky se na povrchu pokryjí oxidovou vrstvičkou, která brání úplnému využití dosud nezreagovaného kovu, používá se raději měď velmi jemně rozptýlená na povrchu keramického nosiče, získaná redukcí CuO vodíkem.

Pro uvedený účel je široce používán především tzv. *BTS katalyzátor* (nyní Cu-0226 S) firmy BASF, jenž při teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$ pohltní až $4\text{ dm}^3\text{ O}_2/\text{kg BTS}$, což za standardních teplotních a tlakových podmínek (STP) odpovídá $5,7\text{ g O}_2$. Při teplotě zvýšené na $150\text{ }^\circ\text{C}$ však lze dosáhnout až 6 x vyšší sorpční kapacity. Při pohlcování O_2 se zbarvení BTS katalyzátoru mění z tmavě hnědého na nazelenalé, takže lze vizuálně sledovat, nakolik je náplň kolony již spotřebována. Vyčerpaný katalyzátor je možné snadno regenerovat zahříváním na $120 - 140\text{ }^\circ\text{C}$ v proudu vodíku zředěného dusíkem. Poněvadž přitom vzniká voda, zařazujeme kolonu s BTS katalyzátorem před kolonu s vysoušedlem, kterou před započítím regenerace odpojíme a vystupující regenerační plyn zavádíme do odtahu digestoře. Teplotu lože s katalyzátorem je třeba v průběhu regenerace pečlivě kontrolovat, poněvadž nad $200\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k *sintrování* (spékání) částic kovové mědi, což snižuje aktivitu katalyzátoru.

Pro odstraňování kyslíku z inertních plynů se často využívá rovněž MnO rozptýlený na keramickém nosiči. Jemně dispergovaný světlezelený MnO , získaný termickým rozkladem oxalátu $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ při $330\text{ }^\circ\text{C}$ ve vakuu, je na vzduchu pyroforický a při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ redukuje obsah O_2 na 1 – 2 ppm obj. Protože při reakci s kyslíkem přechází na černohnědý Mn_3O_4 , lze podle změny zbarvení monitorovat postupné vyčerpání aktivní náplně kolony. Regenerovat jej lze zahříváním v proudu H_2/N_2 na teplotu $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Při používání Ar nebo He jako inertního plynu může být někdy zapotřebí odstranit rovněž přítomný dusík. V takových případech se vysušený a kyslíku zbavený plyn vede přes kovovou kolonu s hoblinami Ca , resp. slitiny Ca s 10 % Mg , vyhřátou na teplotu 650 , resp. $500\text{ }^\circ\text{C}$, kdy jsou spolehlivě odstraněny také případné zbytky kyslíku a vody. Komerčně jsou

dostupné rovněž trubkové pícky s kovovou kolonou obsahující titanovou houbu na keramickém nosiči, která slouží k závěrečnému dočištění vzácných plynů.

9.1.3 Detekce zbytkové vody a kyslíku v inertním plynu

Ačkoliv v současné době lze přesně monitorovat obsah zbývající vody a kyslíku ve vyčištěném inertním plynu pomocí hygrometrů a oximetrů, v průběhu používání anaerobních technik byla vyvinuta řada kvalitativních testů pro detekci H₂O a O₂. Jsou založeny na vizuálním pozorování barevných a jiných změn spojených s hydrolyzou nebo oxidací vybraných, vysoce reaktivních sloučenin. Takové změny jsou v daném časovém intervalu patrné až od určité koncentrace H₂O či O₂ v inertním plynu. Pokud je tedy test negativní, můžeme předpokládat, že koncentrace nečistoty je nižší než její hranice detekovatelnosti, např. 5 ppm obj. O₂.

Obsah nečistot v plynech se zpravidla udává v ppm vztažených na objem. Vlhkost plynu se vyjadřuje také v ppm hm. nebo pomocí tzv. *rosného bodu* [°C], což je teplota, při níž je vodní pára v plynu právě nasycena a při dalším ochlazení se začne vylučovat na pevném povrchu jako kapalná fáze a pod 0 °C jako led. Teplotní stupnice, v níž rosný bod vyjadřujeme je sice lineární, ale skutečný obsah vody v plynu se s klesající teplotou snižuje nelineárně. Proto ho posuzujeme podle odpovídající koncentrace H₂O v ppm anebo jej můžeme vyjádřit parciálním tlakem vodní páry, který uvádíme v Torr nebo Pa. Převod vybraných hodnot rosného bodu na ostatní způsoby vyjadřování koncentrace H₂O v plynech uvádí Tab. 9-1.

Tab. 9-1 Způsoby vyjádření obsahu H₂O v plynu při tlaku 760 Torr

Rosný bod / °C	$p(\text{H}_2\text{O})$ / Torr	$c(\text{H}_2\text{O})$ / ppm obj.	$c(\text{H}_2\text{O})$ / ppm hm.
+20	17,355	23072	14769
-30	0,2859	376	234
-40	0,0966	127	79,1
-50	0,0295	38,8	24,2
-60	0,00808	10,6	6,59
-70	0,00194	2,55	1,64
-80	0,00040	0,526	0,33
-90	0,00007	0,092	0,057

Obsah zbytkové vody v inertním plynu můžeme kvalitativně posoudit např. podle tvorby bílého dýmu v parách TiCl₄, k níž dochází, je-li rosný bod vyšší než -60 °C. Test lze snadno provést na vakuové lince nebo při používání Schlenkových nádobek a spočívá v nadestilování 0,2 – 0,3 g TiCl₄ do evakuované ampule nebo baňky o objemu ≥100 cm³. Po ohřátí nádobky na laboratorní teplotu se TiCl₄ odpaří, $p(\text{TiCl}_4) \sim 11$ Torr při 25 °C, a k parám

potom připustíme testovaný plyn až do atmosférického tlaku. Za přítomnosti vlhkosti lze proti černému pozadí pozorovat bílé dýmy TiO_2 , resp. TiOCl_2 . Analogickým postupem můžeme pomocí AlEt_3 nebo ZnEt_2 ověřit přítomnost zbytkového kyslíku v inertním plynu. V přítomnosti cca 5 – 10 ppm O_2 se opět tvoří bílé dýmy odpovídajících oxidů. Pro testování atmosféry v rukavicovém suchém boxu uvedené metody pochopitelně nejsou vhodné, poněvadž bychom atmosféru boxu kontaminovali testovacími sloučeninami.

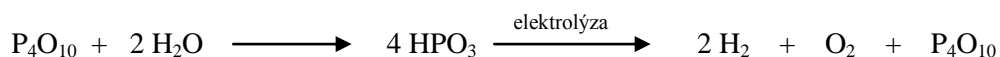
V suchých boxech lze kvalitu inertní atmosféry výhodně sledovat pomocí slabší 15 nebo 25 W žárovky, kterou opatrně zbavíme skleněné baňky. Překročí-li úhrnný obsah O_2 a H_2O cca 2 ppm, wolframové vlákno se v krátké době přepálí. Metoda je vhodná zejména jako okamžitý indikátor náhlého zhoršení kvality atmosféry v důsledku pochybení obsluhy boxu, kdy se vlákno přepálí okamžitě.

V některých laboratořích se ke kontrole obsahu kyslíku v atmosféře suchého boxu využívá změna zbarvení zeleného roztoku, který vzniká při redukci cyklopentadienylového komplexu Cp_2TiCl_2 , rozpuštěného v tetrahydrofuranu nebo v toluenu práškovým zinkem. Jestliže kapka roztoku během odpařování rozpouštědla nezmění zbarvení, koncentrace O_2 je menší než cca 5 ppm. Větší obsah kyslíku je indikován postupným přechodem na olivově zelené, žluté a nakonec oranžové zbarvení, které svědčí o vyšší koncentraci O_2 . Nevýhodou metody je opět kontaminace atmosféry boxu parami použitého rozpouštědla.

Je-li nutné mít opravdu spolehlivé údaje o čistotě inertního plynu, nebo je zapotřebí jeho čistotu průběžně monitorovat, je nezbytné měřit obsah vody pomocí hygrometru a obsah kyslíku sledovat oximetrem. V obou kategoriích je v současné době na trhu řada přístrojů, které se mohou lišit jak principem samotného stanovení, tak i měřicím rozsahem a dosahovanou přesností.

Nejčastěji užívanými hygrometry jsou:

- Indikátor rosného bodu, jenž je založen na přímém určení rosného bodu jako teploty, při níž se chlazené kovové zrcátko zamlží namrzajícím filmem ledu. Zrcátko je chlazeno termoelektricky s využitím Peltierova efektu a zamlžení je objektivně zjišťováno fotoelektrickým měřením změn v jeho odrazivosti. Špičkové přístroje tohoto typu mají měřicí rozsah +15 až -80 °C a dosahují rozlišení 0,1 °C při přesnosti $\pm 0,2$ °C. Používají se proto jako primární standardy ke kalibraci ostatních typů hygrometrů.
- Elektrolytický hygrometr měří elektrický proud protékající senzorem při elektrolýze vrstvičky polyfosforečných kyselin, která vyplňuje prostor mezi dvěma Pt-elektrodami. Při elektrolýze se kyseliny rozkládají na vodík a kyslík za současné regenerace oxidu fosforečného, který je vysoce hygroskopický a při pohlcení vody z inertního plynu je opět převáděn na směs polyfosforečných kyselin.



Hygrometr tedy při malých průtocích měřeného plynu zajišťuje jeho dodatečné vysoušení a při konstantním průtoku plynu je proud potřebný pro elektrolýzu chemicky vázané vody přímo úměrný její koncentraci. Tento druh hygrometrů má měřicí rozsah určení rosného bodu -20 až -95 °C, rozlišení 0,1 ppm obj. a určuje koncentraci H_2O s přesností ± 5 % odečtené hodnoty. Často se používá k monitorování vlhkosti inertní atmosféry v rukavicových suchých boxech.

- Hygrometr s kapacitním čidlem měří elektrickou impedanci kondenzátoru tvořeného vrstvou porézního oxidu hlinitého mezi Al fólií a ve vakuu napařenou permeabilní vrstvičkou zlata. Impedance se mění v závislosti na množství vody adsorbované vysoce aktivním Al_2O_3 . V sušším plynu voda poměrně rychle desorbuje, takže hygrometr vykazuje rychlou odezvu na změny vlhkosti měřeného plynu. Nejlepší hygrometry tohoto typu udávají rosný bod v rozsahu $+20$ až -110 °C s přesností $2 - 3$ °C a reprodukovatelností $\pm 0,5$ až $1,0$ °C. Jsou široce používány pro vědecké účely i v průmyslu, protože mají velmi odolnou konstrukci čidla a spolehlivě pracují při provozních tlacích $5 \cdot 10^{-3}$ Torr až 200 bar.

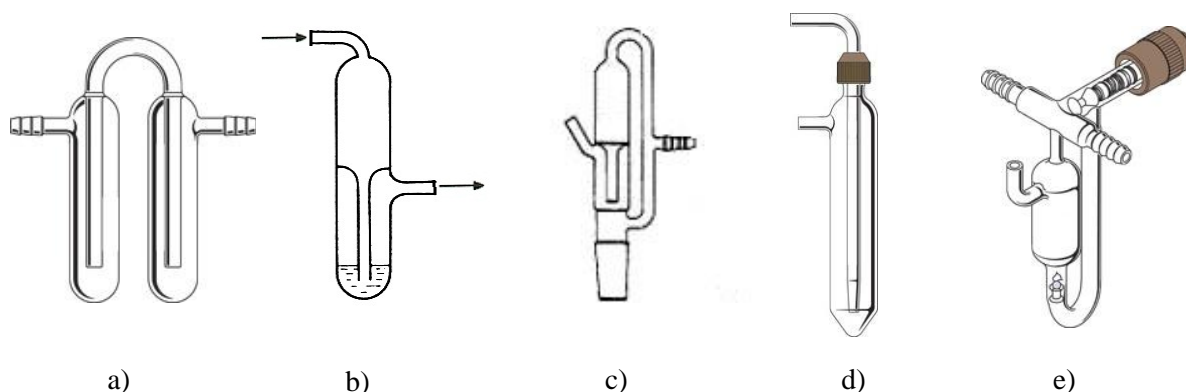
Komerčně dostupné přístroje pro měření koncentrace O_2 v plynech jsou rovněž založeny na několika rozdílných principech a využívají senzory elektrochemické, se ZrO_2 keramikou a paramagnetické. Nejuniverzálnější oximetry mají keramické senzory tvořené oxidem zirkoničitým, jenž je dopován oxidem yttria. Takový senzor má obvykle tvar trubice, jež je oboustranně potažena porézní vrstvičkou platiny, která slouží jako elektrody. V trubici proudí měřený plyn, z druhé strany je trubice vystavena atmosférickému vzduchu, který slouží jako referenční plyn. Při teplotě $650 - 700$ °C kyslík difunduje defektní krystalovou mřížkou ZrO_2 jako oxidové anionty a koncentrační gradient mezi měřeným plynem a atmosférickým vzduchem vytváří na elektrodách potenciálový rozdíl, jenž je úměrný poměru parciálních tlaků O_2 v měřeném vzorku a referenčním vzduchu.

Zirkon-oxidové oximetry mohou v několika pracovních rozsazích měřit koncentrace 0,1 ppm obj. až 100 % O_2 s přesností ± 2 % a reprodukovatelností ± 1 % odečtené hodnoty. Vynikají velmi rychlou odezvou na změnu koncentrace O_2 , ale měřené plyny musí být zcela prosté redukujících příměsí, jako jsou uhlovodíky, CO nebo H_2 , které při teplotě 700 °C s kyslíkem reagují a tudíž snižují jeho koncentraci.

Poněvadž i několik mm silnou vrstvou pryže či jiného elastomeru nebo plastu poměrně snadno difundují molekuly H_2O a O_2 , je třeba přívod měřeného plynu k sensorům přístrojů sestavit bez použití hadic nebo trubic z těchto materiálů, popř. omezit jejich použití na nezbytné minimum. Nejspolehlivější vedení inertního plynu zajistí kovové trubičky a fitinky. Skleněné přívody se vyznačují obtížnou desorpcí vody z vnitřních stěn, která vyžaduje vyhřátí nad 150 až 200 °C ve vysokém vakuu. V každém případě je u nově sestavené aparatury nutno počítat s delší, i několikahodinovou dobou, jež je zapotřebí k dokonalému vysoušení přívodu proudem inertního plynu a k indikaci rosného bodu v rozmezí -70 až -80 °C.

9.2 Pracovní techniky využívající ochrannou atmosféru inertního plynu

Nejjednodušším způsobem, jak zabránit kontaktu reaktivních sloučenin s atmosférickým vzduchem, je provádět veškeré manipulace s nimi pod ochrannou atmosférou inertního plynu. Tento princip je využíván v rukavicových suchých boxech, v technice Schlenkových nádobek i v odvozené technice injekční stříkačky a kanyly. Pokud však nepracujeme s příliš citlivými sloučeninami v příliš malém množství (< 5 až 10 g), často vystačíme s aparaturami sestavenými z běžného laboratorního skla se zábrusy a kohouty, které před započatím práce důkladně propláchneme inertním plynem. V průběhu experimentu mírným proudem inertního plynu chráníme otevřené výstupy z aparatury do atmosféry. Za výstupem umístíme malou probublávačku naplněnou většinou parafinovým olejem, která nám umožní vizuální kontrolu množství vystupujícího inertního plynu. Aby při případném náhlém poklesu tlaku v aparatuře nedošlo k nasátí oleje dovnitř, je účelné použít některou z probublávaček uvedených na Obr. 9-2. Naplníme ji takovým množstvím oleje, aby byl v aparatuře udržován stálý přetlak několika Torrů inertního plynu, který zabrání vnikání atmosférického vzduchu drobnými netěsnostmi v zábrusech, kohoutech či v ložisku hřídelového míchadla.



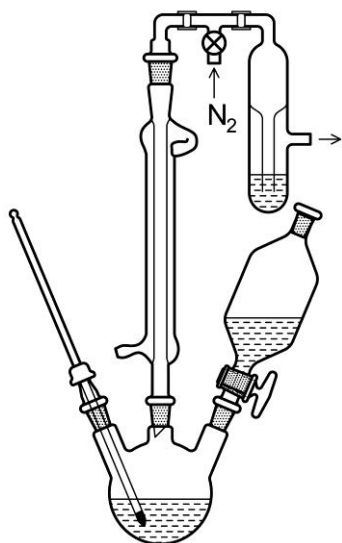
Obr. 9-2 Probublávačky s funkcí přetlakového ventilu: U (a – c) jejich konstrukce nedovoluje zpětné nasátí kapaliny do aparatury při poklesu tlaku. V případě (d) lze nastavit hloubku ponoru zaváděcí trubičky a u (e) brání nasátí oleje zpětný ventil.

Inertní plyn musí být do aparatury vždy zaváděn tak, aby nedocházelo k unášení plynů nebo par těkavých látek ven z aparatury. Pro tento účel obvykle využíváme T-adaptér, který připojujeme k hornímu konci zpětného chladiče (Obr. 9-3), za alonž destilační aparatury nebo k výstupu z hlavy destilační kolony.

9.2.1 Technika Schlenkových nádobek

Je-li zapotřebí dokonalejšího vyloučení atmosférického vzduchu při práci s pevnými látkami, rozpouštědly a roztoky v množstvích cca 1 – 100 g, je nejčastěji využívána tzv. *technika Schlenkových nádobek*. Vychází z pracovních postupů a využití specializovaného

laboratorního skla, jež poprvé použil německý chemik Wilhelm Schlenk (1879 - 1943) při práci s organokovovými sloučeninami.



Obr. 9-3 Trojhrdlá reakční baňka s příkapávací nálevkou, teploměrem a zpětným chladičem. Výstup z chladiče je chráněn proudem suchého N_2 , jehož přetlak v aparatuře je nastaven výškou hladiny kapaliny v probublávačce. Před naplněním chemikálií vyfoukáme vzduch z aparatury dusíkem, který dovnitř zavádíme trubičkou procházející šroubovým spojem místo teploměru.

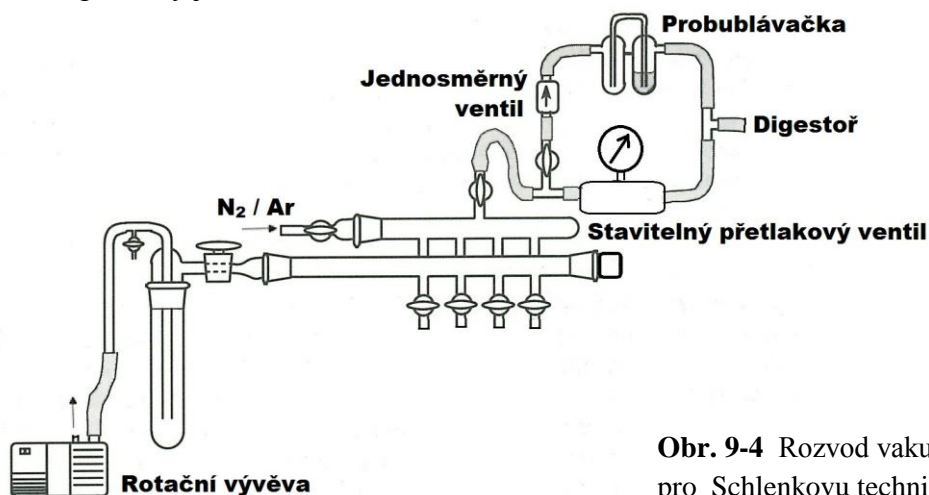
V současné době tato technika zahrnuje:

- Použití reakčních nádob a dalších součástí aparatur opatřených bočním vývodem uzavíraným kohoutem. Boční vývod jednak umožňuje snadnou evakuaci a následné zaplnění nádob inertním plynem, jednak dovoluje ochranu otevřených nádob proudem inertního plynu. Hrdla nádob, popř. jiné vývody, jsou zpravidla zakončeny kuželovými zábrusy stejné velikosti, takže z nich mohou být snadno sestaveny aparatury pro filtraci a sušení pevných látek, destilaci, vakuovou sublimaci a řadu dalších operací.
- Důkladné odstranění atmosférického vzduchu z vnitřku nádobek i celých sestavených aparatur několikerým opakováním cyklu evakuace – napuštění inertního plynu – evakuace, který umožňuje odstranění vzduchu i z odlehlých částí vnitřního prostoru, kde by při pouhém proplachování inertním plynem zůstala původní atmosféra zčásti zachována.

Na rozdíl od vakuové linky, kterou je třeba vyčerpát na $10^{-5} - 10^{-7}$ Torr, pro čerpání Schlenkových nádobek zcela postačí střední vakuum $10^{-2} - 10^{-3}$ Torr, jež je snadno dosažitelné dvoustupňovou rotační olejovou vývěvou. Poněvadž čisticí cyklus lze vícekrát opakovat, pro dostatečně účinné odstranění vzduchu ve skutečnosti postačí i mnohem nižší vakuum. Jsme-li např. schopni dosáhnout vakua pouze 2 Torr, po druhé evakuaci a napuštění inertního plynu do celkového tlaku 760 Torr bude parciální tlak zbývajícího vzduchu činit $2 \times 2/760$ Torr. Po třetím cyklu se tak dostaneme na hodnotu $2 \times (2/760)^2 \cong 10^{-5}$ Torr, kterou by jinak bylo možné dosáhnout pouze při použití difuzní nebo turbomolekulární vývěvy.

9.2.1.1 Aparatura pro rozvod inertního plynu a vakua

Protože při práci se Schlenkovými nádobkami se neustále opakuje čistící operace založená na střídání evakuace čištěného prostoru s jeho napouštěním inertním plynem, je výhodné využívat pro tento účel specializovanou aparaturu, jež umožňuje snadné připojení k rozvodu vakuum/inertní plyn na dvou až čtyřech místech současně. Obvyklé provedení takové aparatury je znázorněno na Obr. 9-4.



Obr. 9-4 Rozvod vakua a inertního plynu pro Schlenkovu techniku

Vlastní rozvod zajišťují dvojcestné kohouty se šikmým vrtáním, jejichž přívody jsou nataveny ke dvěma rovnoběžným trubicím. Jedna z nich je přes vymrazovačku chlazenou kapalným dusíkem spojena s rotační olejovou vývěvou, druhá je propojena se zdrojem inertního plynu, jehož přetlak je možné nastavit výškou hladiny parafinového oleje v probublávce. Výška se obvykle může pohybovat v rozmezí 60 – 120 mm, což odpovídá přetlaku 4,5 – 9 Torr. Pro dosažení vyšší hodnoty přetlaku se probublávky dříve plnily rtuť, nyní lze použít stavitelný přetlakový ventil doplněný mechanickým manometrem s odpovídajícím měřicím rozsahem. Z bezpečnostních důvodů však přetlak inertního plynu nastavujeme nejvýše do 50 Torr.

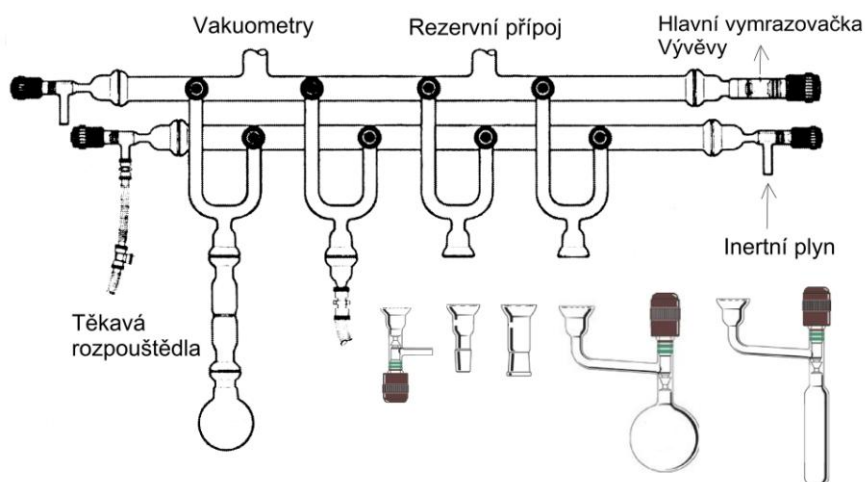
Uvedenou aparaturu lze podle potřeby doplnit o různá pomocná zařízení. Mezi pojistný ventil a trubici rozvodu plynu můžeme zařadit rotametr pro měření aktuálního průtoku plynu. Při práci se Schlenkovými nádobkami o větším objemu je užitečné k rozvodu plynu připojit rezervoár o objemu 2 – 4 dm³, abychom na vyrovnání tlaku v evakuovaných nádobkách nečekali příliš dlouho. Proniknutí par snadno těkavých rozpouštědel do vývěvy zabráníme zařazením další vymrazovačky před vymrazovačku zachycující olejové páry z vývěvy.

Nejproblematictějšími místy rozvodné aparatury jsou zpravidla hadice, které propojují výstup dvoucestných kohoutů se Schlenkovými nádobkami, resp. z nich sestavenými aparaturami. Jak již bylo uvedeno v 9.1.3, stěnami hadic snadno difundují CO₂, O₂ i H₂O a rychlost difuze v tomto případě ještě zvyšuje tlakový rozdíl při jejich evakuaci. Proto jsou obvykle používány vakuové pryžové hadice s velkou tloušťkou stěny, která difuzi omezuje. Vždy je však nutné z jejich vnitřku odstranit talek a po důkladném vymytí

a vysušení je dlouhodobě evakuovat. Hadice by neměly být zbytečně dlouhé (≤ 100 cm) a jejich zakončení, které v důsledku mechanického napětí snadno popraská, je třeba pravidelně kontrolovat. Při zjištění prasklin na vnitřním povrchu hadice poškozenou část v délce 2 – 3 cm odřízneme.

Alternativou k pryžovým hadicím mohou být hadice z Vitonu, polyethylenu nebo teflonu FEP, které mají nižší hodnoty difuzních koeficientů pro uvažované plyny a jsou chemicky odolnější. Jsou však méně ohebné a s výjimkou Vitonu nejsou pružné, takže jejich připojení ke skleněným trubicím vyžaduje buď vhodný fitink anebo propojení pomocí krátkých kousků hadice z elastomeru. Výhodou hadic z FEP, resp. PFA, je skutečnost, že prakticky nestárnou a v případě kontaminace nějakou chemikálií je lze jednoduše propláchnout vodou a vysušit v sušárně při teplotě až 200 °C, kdy se desorbují i část adsorbovaných plynů a par.

Problémy pramenící z používání elastomerových nebo plastových hadic lze odstranit, využijeme-li k rozvodu vakua a inertního plynu vakuové linky adaptované pro připojení Schlenkových nádobek. Takto upravená aparatura (Obr. 9-5) místo mazaných zábrusů a kohoutů využívá O-kroužkové spoje a sklo-teflonové ventily, což usnadňuje její údržbu.



Obr. 9-5 Vakuová linka adaptovaná pro připojení nádobek a aparatur Schlenkova typu

Společný vývod vakua a inertního plynu je zakončen O-kroužkovým spojem, jímž musí být vybaveny i připojované nádoby či aparatury. Jsou tedy připojeny na trubicí hlavního rozvodu vakua, což umožňuje rychlejší dosažení vyššího vakua 10^{-4} – 10^{-5} Torr, než při čerpání přes připojovací hadice. Trubicí rozvodu vakua lze kromě toho využít k transportu plynů či těkavých par mezi připojenými nádobkami v podmínkách statického vakua. Při potřebě zajistit více flexibilní připojení lze k němu využít kratší vlnovcovou hadici z nerez oceli a vhodné kovové fitinky těsněné O-kroužky. Uvedená aparatura a její klony tedy účelně doplňují Schlenkovu techniku o možnosti vakuové linky a pro studium řady sloučenin představují optimální anaerobní techniku.

9.2.1.2 Nádobky a aparatury pro Schlenkovu techniku

S využitím principu ochrany citlivých látek proudem inertního plynu přiváděného do nádobky postranním ramenem, bylo do laboratorní praxe postupně zavedeno mnoho druhů nádobek Schlenkova typu, jako jsou různé baňky a ampule, dělicí i přikapávací nálevky, různé filtrační frity a zařízení pro vakuovou destilaci nebo sublimaci.

Je účelné používat spíše hlubší nádobky válcového tvaru, aby inertní plyn zaváděný postranním ramenem nevířil páry uvnitř nádobky a nevyfukoval je otevřeným hrdlem do atmosféry. Jako inertní plyn je vhodnější argon, jenž má větší hustotu ($1,661 \text{ g dm}^{-3}$ při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $101,325 \text{ kPa}$) než dusík ($1,165 \text{ g dm}^{-3}$), který je dokonce o něco lehčí než vzduch ($1,205 \text{ g dm}^{-3}$). Proto argon spolehlivěji brání přístupu atmosférického vzduchu dovnitř otevřené nádobky.

Původně se Schlenkovy nádobky osazovaly mazanými kohouty a kuželovými zábrusy, ztrácely však brzy vakuovou těsnost v důsledku vymytí zábrusového tuku těkavými rozpouštědly. Proto byly mazané kohouty, jež jsou v přímém kontaktu s kapalným rozpouštědlem, např. v přikapávacích nálevkách a filtračních fritách, nahrazeny kohouty s PTFE kladívkem nebo sklo-teflonovými ventily. Z téhož důvodu byly kuželové zábrusy těsněny PTFE manžetami anebo byly používány zábrusy s O-kroužky. Pro práci s agresivními a těkavými sloučeninami byly postupně zavedeny nádobky, jež jsou vybaveny pouze sklo-teflonovými ventily a místo zábrusů používají šroubové spoje a uzávěry.

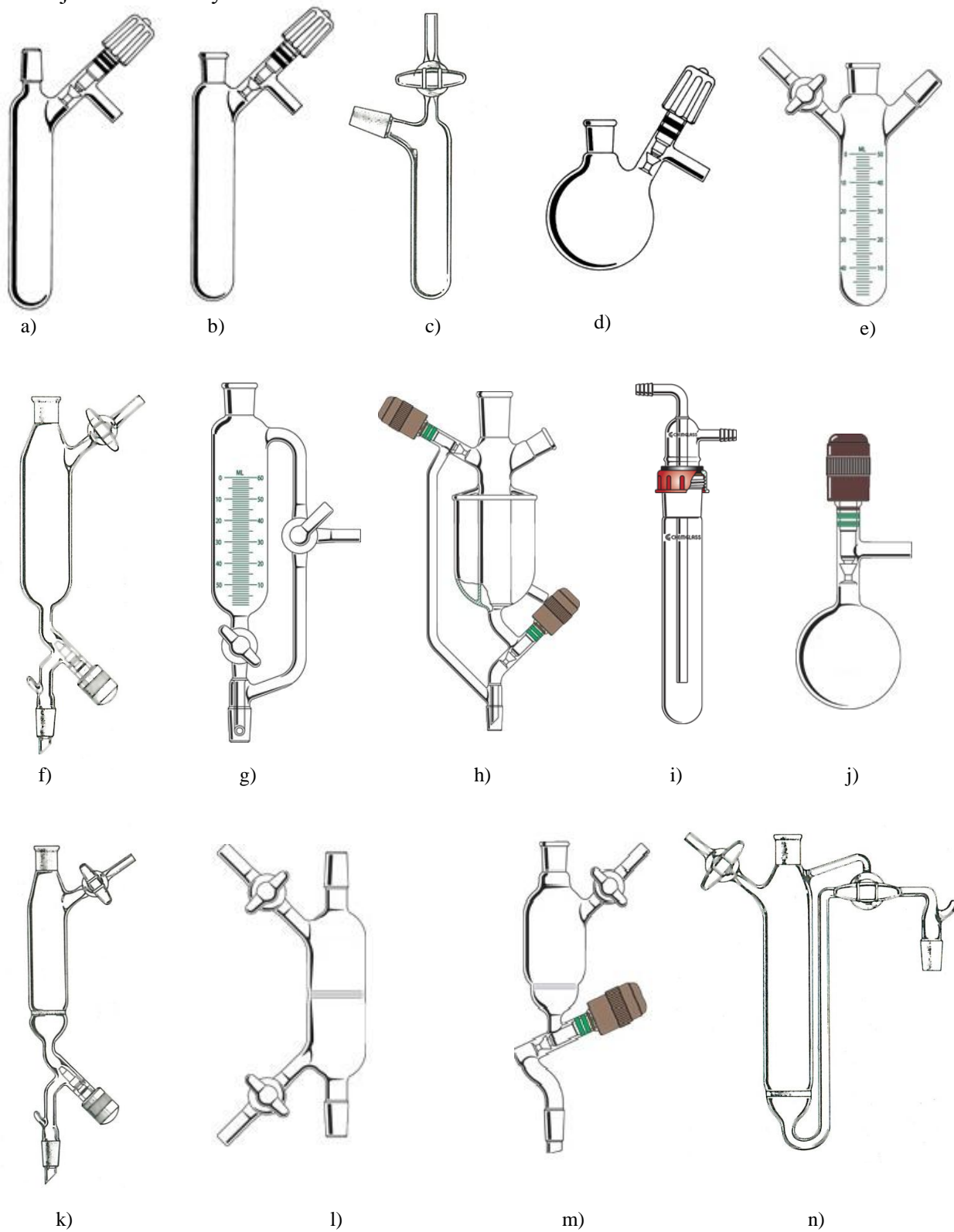
Při menších rozměrech může takové sklo spolehlivě odolávat vnitřnímu přetlaku až $0,5 \text{ MPa}$, takže v uzavřených nádobkách je možné pracovat i s velmi těkavými kapalinami (N_2O_4 , BCl_3 či Me_2NH) nebo se zkapalněnými plyny, jež mají teplotu varu vyšší než cca $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ (SO_2 , Me_2O). Manipulaci s natolik těkavými sloučeninami lze samozřejmě provádět pouze s využitím vakuové linky, např. v aparatuře znázorněné na Obr. 9-5. Po jejich oddestilování ve statickém vakuu však zbývající reakční směs lze dále zpracovávat za použití techniky Schlenkových nádobek.

Výhodou Schlenkovy techniky je možnost přizpůsobit objem nádobek zpracovávanému množství, jež se může pohybovat v rozmezí cca $1 - 100 \text{ g}$. Tomu odpovídají typické objemy $100 - 500 \text{ cm}^3$, jímž by měla být přizpůsobena i velikost použitých zábrusů či šroubových spojů. Kuželové zábrusy se obvykle volí v rozsahu NZ 14/23 až NZ 29/32.

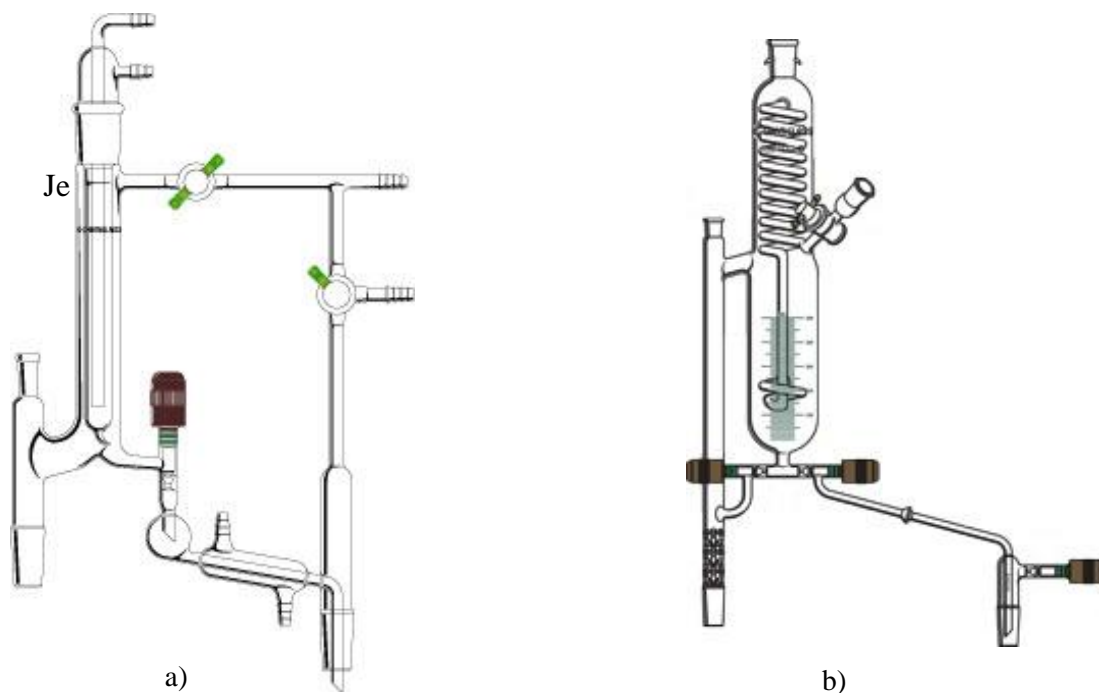
K uskutečnění základních operací syntetické chemie jako jsou příprava roztoků a jejich kontrolované mísení, zahřívání pod zpětným chladičem, destilace nebo krystalizace a filtrace, se dvě nebo více Schlenkových nádobek spojuje do malých aparatur, které umožňují provést požadovanou operaci v inertní atmosféře. Příklady takových aparatur jsou znázorněny na Obr. 9-8.

Jednotlivé nádobky jsou navzájem propojeny prostřednictvím zábrusů nebo šroubových spojů, přičemž zábrusy je třeba zajistit vhodnými svorkami nebo alespoň gumičkami či pérky. Aparatury by měly být vakuově těsné, takže jejich vysušení opakovaným střídáním evakuace a zaváděním inertního plynu lze provést až u sestavené aparatury.

Základní typy nádobek jsou uvedeny na Obr. 9-6 A, B, různé doplňující adaptéry a nástavce jsou znázorněny na Obr. 9-7.

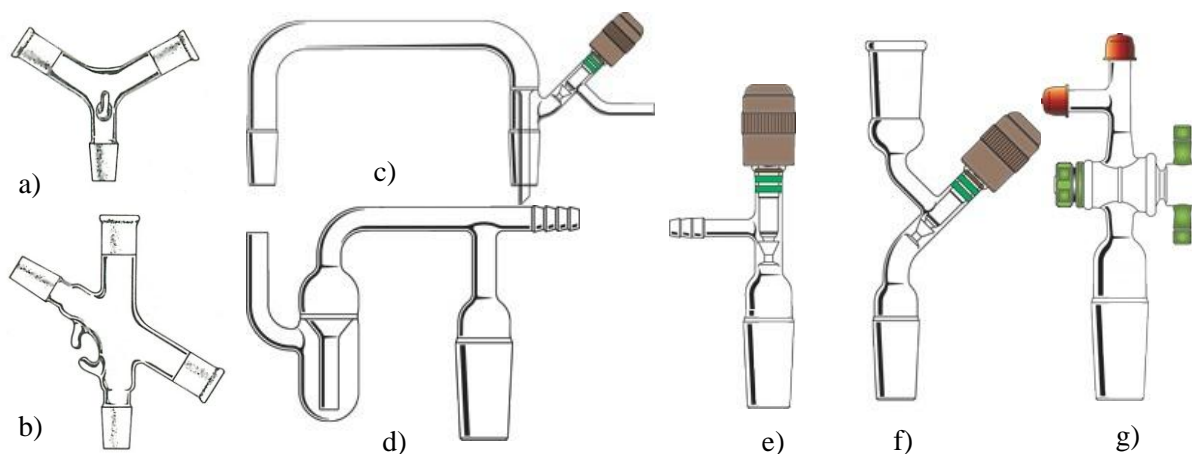


Obr. 9-6A Různé typy komerčně dostupných Schlenkových nádobek (a – e), přikapávacích nálevek (f – h), vymrazovačka (i), ampule s ventilem (j) a filtračních frit (k – n)



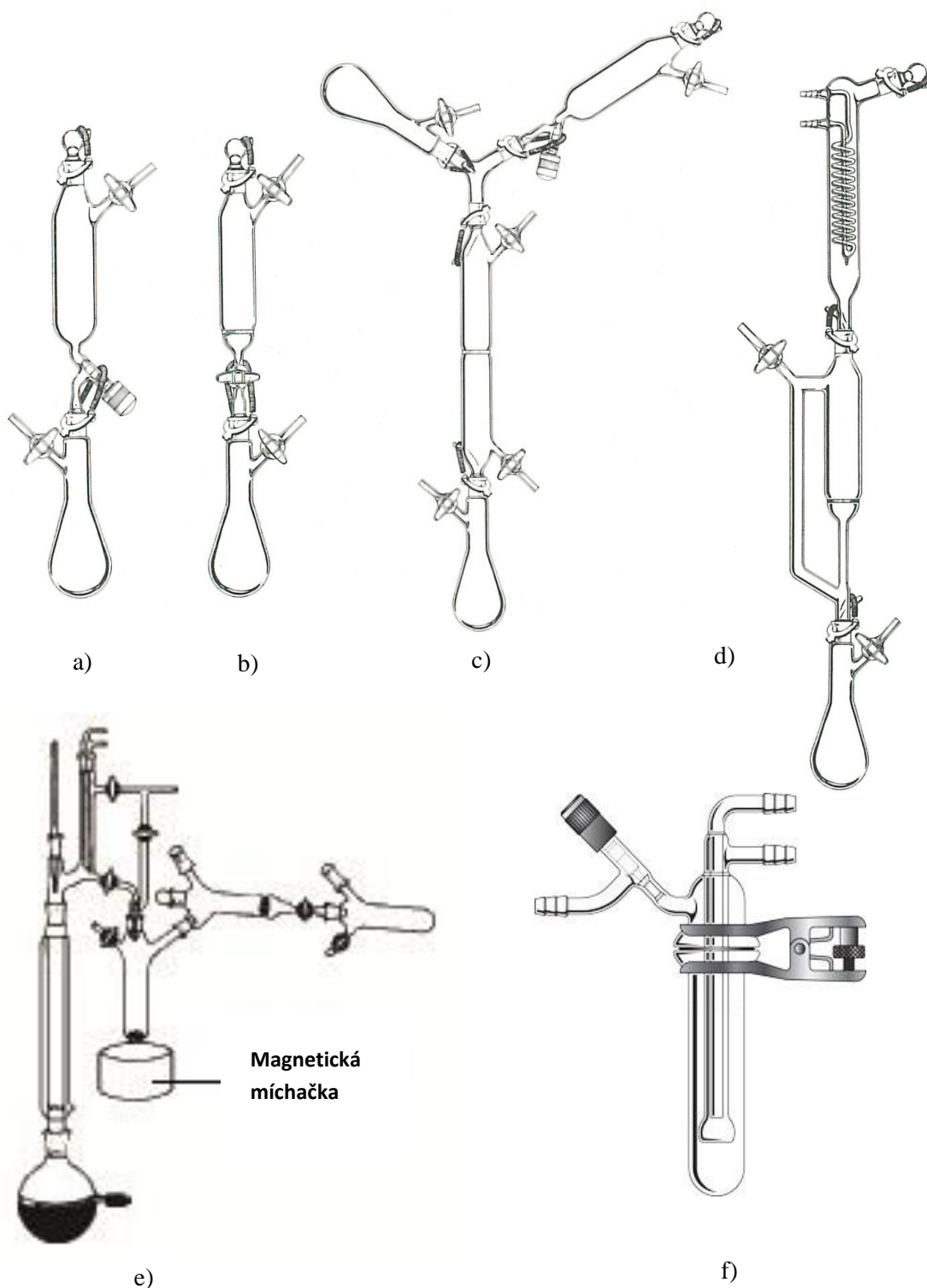
Obr. 9-6B Hlavy kolon umožňující frakcionaci v anaerobním prostředí:

- a) standardní provedení, b) konstrukce s výkonnějším chladičem a přichlazováním kondenzátu, která je určena pro nízkovroucí kapaliny, např. Et_2O , MeI nebo CH_2Cl_2



Obr. 9-7 Nástavce a adaptéry pro práci se Schlenkovými nádobkami:

- a), b) Y- a X-adaptér pro propojení tří nebo čtyř Schlenkových nádobek
 c) destilační můstek
 d) probublávačka s pojistnou funkcí
 e), f) sklo-teflonové ventily pro připojení k nádobkám s kuželovými zábrusy
 g) adaptér se dvěma septy umožňující odběr kapalin injekční stříkačkou nebo kanylou



Obr. 9-8 Ukázky aparatur používaných ve Schlenkově technice:

- a) ke kontrolovanému přidávání kapaliny
- b) k odfiltrování vyloučených krystalů nebo sraženiny,
- c) k odfiltrování krystalů a jejich promytí, rekrystalizaci a následnému odfiltrování na oboustranné fritě
- d) k extrakci pevné fáze těkavým rozpouštědlem,
- e) k destilaci suchého rozpouštědla na koloně, kdy destilát je jímán do baňky, která je součástí již sestavené aparatury
- f) k vakuové sublimaci

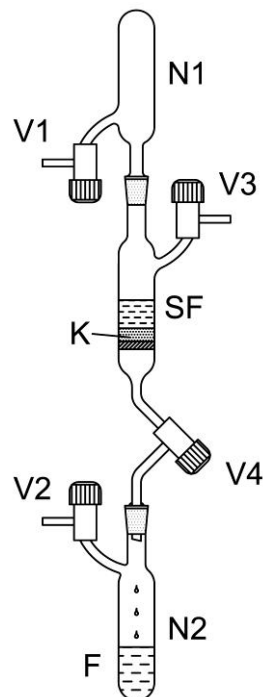
Pochopitelně pouze tehdy, je-li prázdná a chemikálie jsou do ní vneseny až po jejím zaplnění inertním plynem. Někdy může být výhodnější opačný postup: jednotlivé komponenty aparatury jsou vysušeny zvlášť, následně jsou do nich naváženy nebo odměřeny reaktanty a rozpouštědlo a teprve poté je z nich sestavena požadovaná aparatura.

Při provádění kterékoliv operace je nejdříve nutné z hermeticky uzavřených Schlenkových nádobek a aparatur odstranit vzduch alespoň trojnásobným opakováním základní čisticí procedury evakuace-napuštění inertního plynu (E/IP). Poté můžeme pod proudem inertního plynu do nich vnést potřebné množství reaktantů a po uzavření nádobek zkontrolovat jejich množství vážením.

Pokud chceme otevřít již vysušenou nádobku anebo nádobku, obsahující některou látku a tato nádobka již byla odpojena od rozvodu vakuum-inertní plyn, musíme po opětovném připojení k rozvodu nejprve odstranit atmosférický vzduch z trubičky bočního vývodu procedurou E/IP. Až po posledním napuštění IP můžeme otevřít kohout, resp. ventil, bočního vývodu a vpustit plyn dovnitř. Jakmile manometr u pojistného ventilu v rozvodu IP ukáže, že bylo dosaženo nastavené hodnoty přetlaku, můžeme otevřít zábrus nebo šroubový uzávěr na hrdle nádobky. Je-li v nádobce těkavá látka s t. v. $<40 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, omezíme vyfukování jejích par tím, že kapalinu předem vychladíme.

Stejný postup pochopitelně předchází každému spojení dvou či více nádobek při sestavování některé aparatury nebo odpojení nádobky z aparatury již sestavené. V takovém případě provádíme proceduru E/IP současně na bočních vývodech všech nádobek, u nichž dojde ke krátkodobému otevření hrdla. Rozvody vakuum-inertní plyn proto mívají 3–5 připojovacích míst. Počtu aktuálně používaných připojení je ovšem třeba přizpůsobit průtok inertního plynu. Proto je účelné před rozvodem inertních plynů mít zařazen průtokoměr s měřicím rozsahem cca $0-1000\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Pro ochranu jednoho otevřeného zábrusu většinou postačuje průtok $100-200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

Pro lepší pochopení můžeme popsat sekvenci jednotlivých úkonů při odfiltrování a sušení krystalů vyloučených z organického rozpouštědla v aparatuře znázorněné na Obr. 9-9.



Obr. 9-9 Schlenkova aparatura pro anaerobní podtlakovou filtraci vyloučené pevné fáze, její promývání a vysušení:
 N1 a N2 – Schlenkovy baňky, SF – Schlenkova fritta,
 V1 až V4 – sklo-teflonové ventily, K – krystaly, F – filtrát.

Aby nedocházelo k vymývání vazelíny z kohoutů a zábrusů rozpouštědlem, zvolili jsme Schlenkovy nádoby se sklo-teflonovými ventily a zábrusy těsněnými PTFE manžetami. Předpokládejme, že v baňce N1 již proběhla reakce a z rozpouštědla, např. CH_2Cl_2 , se vyloučil produkt – krystaly K. Dále popíšeme obvyklý postup pro izolaci krystalů z matečného roztoku filtrací, jejich promytí čistým rozpouštědlem a vysušení ve vakuu. Standardní proceduru E/IP, která musí předcházet každému otevření ventilů na bočním vývodu a následnému otevření zábrusu, již nebudeme zmiňovat.

- Spojíme Schlenkovu fritu SF s nádobkou N2 a hrdlo SF uzavřeme skleněnou zábrusovou zátkou těsněnou PTFE manžetou nebo PTFE zábrusovou zátkou.
- Aparaturu obrátíme tak, aby N2 byla nahoře a při otevřených ventilech V3 a V4 3x až 4x aplikujeme proceduru E/IP na celý vnitřní prostor aparatury. Je přitom důležité, aby vtavená fritka byla v sušárně opravdu dokonale zbavena zbytků vody. Desorpci vody z vnitřního povrchu aparatury usnadníme vyhřátím skla proudem vzduchu o teplotě 150 – 200 °C z horkovzdušné pistole nebo opatrným přehříváním nesvitlivým plamenem plynového kahanu. Nesmíme ale zahřívát zábrusy s manžetami a ventily, které by mohly prasknout.
- Po poslední evakuaci uzavřeme ventil V4 a do frity SF napustíme inertní plyn.
- V protiproudu inertního plynu otevřeme zábrusy na hrdlech SF i N1, oba díly spojíme a spoj zajistíme zábrusovou spojkou. Připojení N1 provedeme tak, aby se ventily V1 – V3 nacházely na téže straně filtrační aparatury.
- Odpojíme obě hadice rozvodu vakuum-inertní plyn od aparatury, vyjmeme ji z držáků, opatrným krouživým pohybem rozvíříme krystalky produktu v matečném louhu a aparaturu rychle převrátíme o 180°, takže baňka N1 se octne nahoře. Otočení provedeme tak, aby matečný louh nenatekl do bočních vývodů.
- Jestliže se část krystalků nepodařilo převést na fritu, můžeme po usazení suspenze nakloněním aparatury přelit čirý roztok zpět do N1 a pokus o transfer krystalů zopakovat.
- Filtrační aparaturu opět uchyťme do dvou držáků ve vertikální poloze a opatrným pootevřením ventilu V4 zahájíme pomalou filtraci, při níž filtrát stéká do evakuované baňky N2. Při náhlém otevření G4 by proudem roztoku mohly být strženy nejmenší krystalky, které by fritu ucply. Odsávání nesmí být v žádném případě prováděno v dynamickém vakuu při otevřeném ventilu V2, poněvadž páry rozpouštědla by kontaminovaly hadici rozvodu. V případě nízkovroucího CH_2Cl_2 by zřejmě došlo k natolik bouřlivému varu, že by se do hadice dostal i kapalný filtrát a páry dichlormethanu by pronikly přes vymrazovačku až do vývěvy.
- Po skončení filtrace je třeba izolované krystaly na fritě promýt čistým rozpouštědlem, poněvadž v matečném louhu mohou být přítomny i výchozí reaktanty. Musíme se proto předem rozhodnout, zda promývací roztok připojíme k prvému filtrátu anebo jej budeme jímat zvlášť do další baňky N3. V druhém případě uzavřeme ventil V4 a otevřeným V2 napustíme do N2 inertní plyn. Poté nádobku rychle odpojíme od frity

SF a na dolní zábrus frity nasadíme vysušenou baňku N3. Baňku s filtrátem rychle uzavřeme zátkou.

- Chceme-li jímat promývací roztok do baňky s prvním filtrátem, po uzavření V4 vychladíme baňku N2 ve vhodné chladicí lázni alespoň na $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy CH_2Cl_2 má jen zanedbatelnou tenzi par. Poté pomalu otevřeme ventil V2, baňku krátce evakuujeme a V2 opět uzavřeme. Další postup je již shodný pro obě varianty. Nádobky SF a N1 zaplníme inertním plynem přiváděným ventilem V3, z něhož poté vyjmeme teflonovou jehlu. Injekční stříkačkou nastříkneme skrz sedlo ventilu potřebné množství rozpouštědla do SF a ventil V3 uzavřeme. Krouživým pohybem krystaly suspendujeme v rozpouštědle a po jejich usazení kapalinu pomalu odsajeme do připojené baňky N2, resp. N3. Jinou možností vnesení rozpouštědla do aparatury představuje jeho naplnění do N1, pootočení aparatury o 180° nebo nahrazení N1 příkápavací nálevkou, v níž může být dostatek rozpouštědla i pro opakované promývání.
- Promyté krystaly vysušíme oddestilováním zbytku rozpouštědla ve vakuu. Uzavřeme ventil V4, krátkým kouskem hadice nebo fitinkem připojíme k ventilu V3 vymrazovačku, kterou zbavíme atmosférického vzduchu procedurou E/IP a vychladíme ji kapalným dusíkem. Po poslední evakuaci uzavřeme na rozvodné aparatuře připojení k vývěvě a opatrně pootevřeme ventil V3. Tento postup by měl zamezit stržení jemných krystalků parami rozpouštědla při jeho počátečním rychlém odpařování. Postupně V3 více otevíráme a po několika minutách můžeme otevřením ventilu v rozvodu vakua přejít od destilace ve statickém vakuu do režimu čerpání v dynamickém vakuu. Až je produkt zcela vysušen, přesypeme ho do baňky N1 nebo do čisté Schlenkovy nádobky, kterou baňku N1 nahradíme. Před přesypáním je vhodné uvolnit krystaly přilepené na fritě dlouhou špachtlí.

Uvedený postup se sice začátečníkovi může zdát složitý, osvojí-li si však postupy pro několik základních operací uplatňovaných v syntetické chemii a získá určité praktické zkušenosti, dokáže sám vhodně modifikovat používané aparatury i procedury tak, aby dosáhl co nejvyšších výtěžků a nejlepší čistoty produktů. Předpokladem je samozřejmě pochopení průběhu studované reakce a správné posouzení vlivu fyzikálních vlastností (t. t., t. v., tenze par, rozpustnosti) reaktantů, rozpouštědel, produktů i vedlejších produktů na procesy separace, izolace a čištění.

9.2.2 Anaerobní techniky využívající injekční stříkačky a kanyly

Transfer těkavých kapalin, zejména pokud se jedná o velmi reaktivní a často i pyroforické organokovové sloučeniny, přináší pro Schlenkovu techniku řadu obtížných problémů. Ty se týkají především jejich dávkování, ztrát vzniklých v důsledku vysoké těkavosti a možnosti samovolného vznícení par vyfukovaných proudem inertního plynu z reakčních nádob do atmosféry. Proto takové látky, ale obecně všechny kapaliny, s výhodou

odměřujeme a dávkujeme pomocí injekčních stříkaček. Aby se předešlo vyfukování jejich par z otevřených zábrusů či šroubových uzávěrů, překrývají se tyto otvory pryžovými septy, která lze injekční jehlou snadno propíchnout. Injekční stříkačky se používají pro objemy do 50 cm³ kapaliny, větší množství, zejména bezvodých rozpouštědel, se ze zásobních nádob převádí do reakčních baněk pomocí kanyl, nerezových trubiček tvaru U, jež mají na obou koncích hrot injekční jehly. Pro transport kapalin na větší vzdálenosti se používají kanyly sestavené ze dvou injekčních jehel propojených PTFE hadičkou.

9.2.2.1 Injekční stříkačky, jehly a kanyly

Nemáme-li extrémní nároky na úplné vyloučení možnosti malé kontaminace odměřovaných kapalin vodou a kyslíkem, lze pro transfer použít běžné PE stříkačky s PP pístem, které mají objem 2, 5, 10 a 20 cm³ a používají se pro lékařské účely. Jejich hlavním nedostatkem bývá absence pojistného závitu Luer Lock, který zajišťuje pevné spojení jehly s výstupním kuzelem těla stříkačky. V ČR jsou sice v současné době již dostupné dovážené PP stříkačky se zajišťovacím závitem, mívají však píst utěsněný pryžovým O-kroužkem, což značně snižuje chemickou odolnost stříkačky. Určitým nedostatkem plastových stříkaček je rovněž příliš hrubé dělení objemové stupnice, která neumožňuje přesnější odměřování.

Dokonalejší odměřování objemů dovolují skleněné, tzv. *plynotěsné stříkačky* s teflonovým výstupním kuzelem typu Luer Lock a PTFE hlavou pístu, které jsou inertní vůči naprostě většině sloučenin. Jsou ale nesrovnatelně dražší než plastové stříkačky. K jejich výhodám patří dostupnost náhradních dílů a doplňkové výbavy, např. miniaturních PCTFE ventilů s přípoji Luer Lock, které se montují mezi jehlu a tělo stříkačky. Ventil umožňuje stříkačku hermeticky uzavřít a zabráňuje tak samovolnému úniku velmi těkavých nebo pyroforických kapalin během manipulace, např. při vážení.

Standardní injekční jehly jsou tvořeny tenkou trubičkou z nerez oceli, jež je na jedné straně zalisována do konektoru s kuželovým vybráním pro nasazení stříkačky a na opačném konci je šikmo zbroušena do hrotu. Jehly pro lékařské účely mají většinou plastový konektor, jehož barva určuje vnější průměr jehly a délka jehly se pohybuje od 25 do 70 mm. Jehly vhodné pro anaerobní techniku jsou zpravidla mnohem delší (30 – 60 cm) a mají kovový nebo PCTFE konektor. Nejvýhodnější jsou jehly s Kel-F konektorem a závitem Luer Lock, u nichž nemůže dojít k netěsnosti nebo dokonce k odpadnutí jehly během manipulace. Specializovaní výrobci, jako je např. švýcarská firma Hamilton AG dodávají jehly opatřené také jinými konektory, příp. stříkačky, do jejichž těla jsou jehly zatmeleny a nelze je vyměňovat. Rovněž konec jehly je možné dodat v několika provedeních, např. tupý anebo zbroušený pod úhlem 12° pro snazší penetraci septa. Pro laboratorní účely jsou velmi užitečné tzv. *teflonové jehly*, což jsou PTFE trubičky s Kel-F konektorem Luer Lock, které je možné protáhnout malými otvory, např. sedlem ventilu, a nasát kapalinu z jinak nepřístupných částí aparatury. Průměr jehel je standardizován v palcových mírách označovaných Needle Gauge 10 až 32. Přehled jmenovitých vnějších i vnitřních průměrů pro nejběžnější rozměry je uveden v Tab. 9-2.

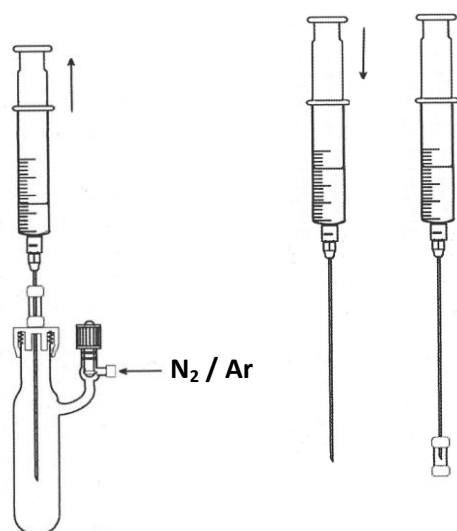
Tab. 9-2 Jmenovité vnější a vnitřní průměry často používaných jehel

Needle Gauge	22	21	20	19	18	16	14	12
Vnější Ø / mm	0,711	0,813	0,902	1,067	1,270	1,651	2,108	2,769
Vnitřní Ø / mm	0,394	0,495	0,584	0,688	0,838	1,194	1,600	2,159

Široký výběr průměrů jehel je podmíněn skutečností, že rychlost proudění nasávané nebo vytlačované kapaliny výrazně závisí na vnitřním průměru i délce jehly a samozřejmě rovněž na viskozitě kapaliny. Proto volíme průměr jehly s přihlédnutím k přečerpávanému objemu, např. pro objemy 1 – 5 cm³ postačí jehla č. 20, kdežto objem 10 – 20 cm³ vyžaduje zhruba velikost 16. Pro větší objemy a přečerpávání pomocí kanyl se využívají hlavně velikosti 14 až 12. Kanyly se zpravidla dodávají jako 60 – 90 cm dlouhé rovné trubičky s penetračním hrotem na obou koncích, které si uživatel sám natvaruje podle potřeby.

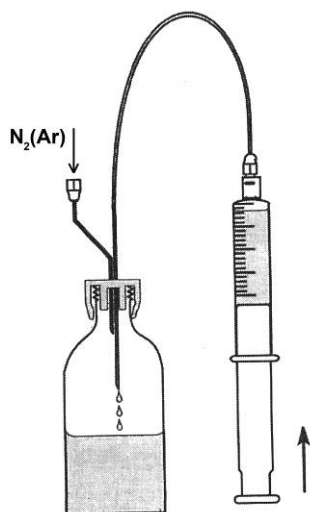
9.2.2.2 Dávkování kapalin s pomocí injekční stříkačky a kanyly

Injekční stříkačky mají vyznačenou objemovou stupnici, takže je lze využít pro pohodlné odměření a transfer požadovaného množství kapalného reaktantu nebo rozpouštědla, jež jsou většinou uchovávány v zásobních nádobách opatřených jedním otvorem hermeticky překrytým septem. Před započítím odměřování je přirozeně nezbytné zbavit vnitřek stříkačky vzduchu a adsorbované vody a zaplnit jej inertním plynem. K tomuto účelu lze vhodně využít prázdnou Schlenkovu baňku, která má zábrus nebo šroubový spoj uzavřen septem. Baňku připojíme postranním ramenem k rozvodu vakuum-inertní plyn a několikrát opakovaním procedury E/IP ji vyčistíme a zaplníme inertním plynem. Poté propíchneme jehlou septum, vytažením pístu do krajní polohy naplníme stříkačku inertním plynem (Obr. 9-10), který po vytažení jehly z baňky vyfoukneme do atmosféry. Postup zopakujeme 3x až 4x.

**Obr. 9-10** Naplnění injekční stříkačky inertním plynem při čisticí proceduře

Takto připravenou stříkačku nyní můžeme použít k odměření a dávkování menších množství kapalných reaktantů. Nádobu, v ní je kapalina uchovávána je třeba nejprve natlačit inertním plynem, jehož tlak je určen nastavením pojistného ventilu v rozvodu inertního plynu. U Schlenkovy nádoby k tomu využijeme boční vývod, u ampulí uzavřených pouze septem, např. v systému Aldrich Sure/Seal, nejdříve skrz septum zavedeme jehlu do které je hadičkou přiváděn inertní plyn. Poté uchopíme jehlu palcem a ukazovákem přibližně 5 cm od hrotu, propíchneme ji septem a hrot jehly ponoříme pod hladinu kapaliny. Pomalým vytažením pístu natáhneme do stříkačky požadovaný objem, který po vytažení vypustíme do další nádoby opatřené septem.

Protože nad hladinou kapaliny nasáté do stříkačky zpravidla zůstává plynová bublina, popsáný způsob neumožňuje přesné odměření objemu. Toto lze dosáhnout při následujícím postupu, kdy použijeme 30 – 60 cm dlouhou jehlu o velikosti nejvýše č. 16, která je dostatečně pružná a lze ji ohnout o 180° bez trvalé deformace. Do stříkačky nasajeme o něco více kapaliny, než je zapotřebí, odpojením přívodu odpustíme tlak inertního plynu, poté povytáhneme jehlu nad hladinu a ohnutím jehly o 180° stříkačku převrátíme (Obr. 9-11). Tím se bublina dostane k ústí jehly a opatrným zdvižením pístu je ze stříkačky vytlačena spolu s malým přebytkem kapaliny, takže ve stříkačce zůstane požadovaný objem.



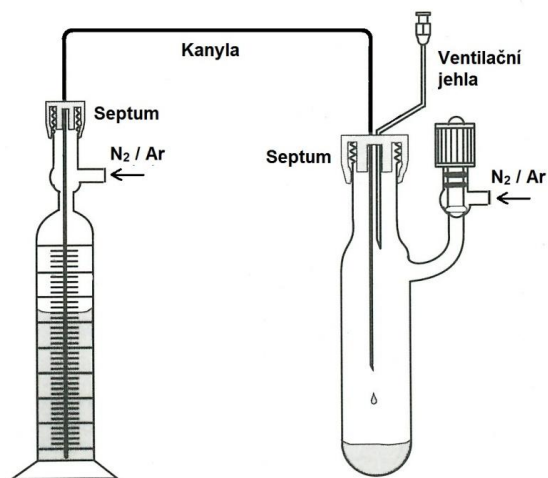
Obr. 9-11 Vypuzení plynové bubliny nad kapalinou ze stříkačky a odměření požadovaného objemu kapaliny

Z bezpečnostních důvodů používáme pro tyto operace pouze stříkačky a jehly s pojistkou Luer Lock a stříkačky plníme pouze do poloviny jejich objemu. Protože přesné a plynotěsné stříkačky se vyrábějí s objemem nejvýše 100 cm³, je uvedená technika určena pro transfer nejvýše 50 cm³ kapaliny a pro větší objemy se používají kanyly. Při manipulaci s pyroforickými organokovovými sloučeninami a jejich roztoky dochází při ústí jehly k jejich hydrolyze a oxidaci, příp. samovznícení. Abychom předešli kontaminaci odměřeného vzorku vznikajícími nečistotami, používáme každou stříkačku pouze jedenkrát. Uvedené problémy však lze do značné míry omezit, chráníme-li hrot jehly asi 3 cm dlouhou skleněnou trubičkou o \varnothing 8 – 9 mm, která má na oba konce nasazena septa a je naplněná inertním plynem (Obr. 9-10). Při penetraci septa nádoby, z níž je kapalina odebírána, je ochranná trubička

pouze posunuta vzhůru ke konektoru jehly a po ukončení odběru je opět stažena dolů k ochraně ústí.

Určitý problém může představovat dávkování velmi malých množství kapalných reaktantů, které bývá zapotřebí např. při přípravě vzorků pro měření spekter NMR. Na trhu sice jsou mikrostříkačky o objemech 10, 25, 50 a 100 mm³, s nimiž lze dosáhnout přesnosti odměření až 1 %, spolehlivější však je odměřovat větší objemy zředěných roztoků o přesně známé koncentraci. Není-li ředění možné, lze skutečně odměřené množství určit diferenčním vážením stříkačky. Při dávkování velmi těkavých a málo viskózních látek může docházet k jejich úbytku v důsledku odpařování z jehly anebo samovolného výtoku kapaliny při ohřátí stříkačky rukou. Je proto vhodné zapíchnout hrot jehly do malé zátky z měkké pryže a zablokovat tak ústí jehly po dobu vážení a další manipulace.

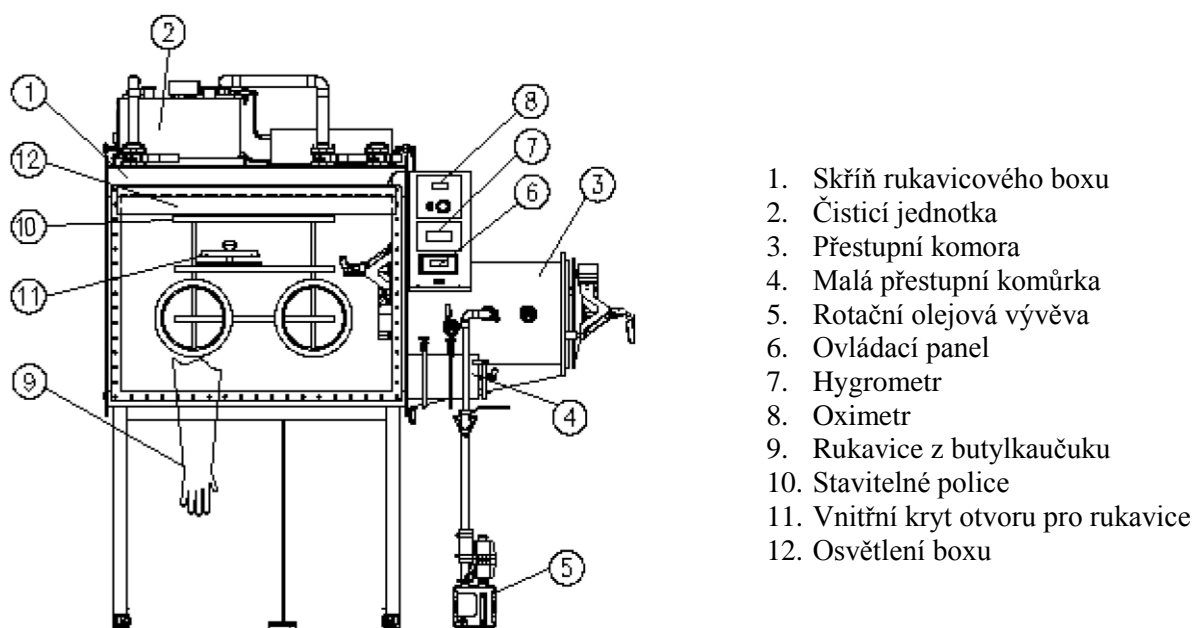
Pro anaerobní transfer větších množství kapaliny je nejlépe využít kanylu, která propojuje dvě nádoby, jejichž hrdla jsou uzavřena septy. Je-li zapotřebí kapalinu dávkovat, je nutné ji nejdříve naplnit do kalibrovaného válce opatřeného septem a bočním vývodem, který lze využít k vyčištění nádoby procedurou E/IP. Poté propojíme obě nádoby kanylou, přičemž objem přečerpávané kapaliny přibližně nastavíme ponořením ústí kanyly do odpovídající hloubky pod hladinu v kalibrované nádobce. Vlastního přečerpání kapaliny lze dosáhnout buď vytvořením přetlaku inertního plynu nad kapalinou v odměrné nádobce, nebo podtlakem v nádobě, do níž se kapalina dávkuje. Bezpečnější je prvý způsob, jelikož evakuace může v případě netěsnosti zapříčinit proniknutí atmosférického vzduch dovnitř nádoby. Při použití přetlaku však nesmíme opomenout ventilovat plněnou baňku tenkou jehlou, kterou propíchneme septum (Obr. 9-12). Někdy bývá upřednostňována tzv. *technika tří jehel*, kdy se třetí jehlou do nádobky ještě přivádí inertní plyn. V případě těkavější látky se ovšem její páry budou ventilační jehlou rychleji vyfukovat mimo nádobku.



Obr. 9-12 Odměření požadovaného množství kapaliny v kalibrované nádobě a jeho transfer kanylou do reakční Schlenkovy ampule

9.2.3 Rukavicové boxy s inertní atmosférou

Řadu důležitých laboratorních operací, jako je navažování přesně určeného množství, izolace pevných produktů z autoklávů nebo jiných reaktorů či příprava vzorků pro měření IČ spekter, lze v inertní atmosféře jen obtížně realizovat s využitím konvenčních anaerobních technik vázaných na používání laboratorního skla. Můžeme je však poměrně snadno uskutečnit v rukavicových boxech s inertní atmosférou, které umožňují přímou manipulaci operátora s vysoce reaktivními pevnými látkami i kapalinami. Takové boxy jsou komerčně dostupné, poněvadž se využívají pro rozličné technické aplikace v průmyslu. Jejich základem je plynotěsná skříň s čelní stěnou z čirého plastu, v níž jsou kruhové otvory pro pár dlouhých rukavic (Obr. 9-13).



Obr. 9-13 Rukavicový box vybavený recirkulační čisticí jednotkou, velkou i malou přestupní komorou a vývěvou k jejich evakuaci

Skříň boxu o objemu 0,5 – 1,0 m³ je zpravidla zhotovena z nerez oceli nebo eloxovaného hliníku a je montována z dílů anebo svařena. Průhledná čelní stěna o tloušťce okolo 1 cm je z polymethylmetakrylátu nebo polykarbonátu, jež jsou však oba poměrně snadno atakovány různými rozpouštědly. Rukavice a různá těsnění se vyrábějí z butylkaučuku, který má nízké hodnoty difuzních koeficientů pro atmosférické plyny. Difuze O₂ i H₂O průhlednou stěnou a rukavicemi totiž významně přispívá ke kontaminaci inertní atmosféry hlavní komory boxu. Abychom co nejvíce omezili kontaminaci podmíněnou vnášením nádob s chemikáliemi a různých pomůcek dovnitř boxu, vkládají se tyto předměty nejprve do evakuovatelné přestupní komory o objemu 40 – 80 dm³, kterou zbavíme proniklého atmosférického vzduchu několikerým opakováním čisticí procedury E/IP. Teprve po posledním napuštění inertního plynu lze zevnitř boxu otevřít plynotěsná dvířka oddělující

přestupní komoru od pracovního prostoru boxu a předměty vnést dovnitř. Při této příležitosti se současně z boxu odstraňují nepotřebné pomůcky, použité sklo a různý odpad.

Přestupní komora má poměrně značný objem, který i vývěva s velkou sací rychlostí dlouho čerpá. Je-li proto zapotřebí vnést do boxu pouze jeden či dva menší předměty, lze k tomu s výhodou využít přestupní MINI-komůrku s objemem 2 – 3 dm³, kterou je možné evakuovat mnohem rychleji. Časté otevírání boxu však v každém případě práci zdržuje, a proto je účelné experiment vždy pečlivě naplánovat a do boxu předem vnést všechny nezbytné potřeby.

Soudobé rukavicové boxy používají jako inertní plyn dusík nebo argon či helium vysoké čistoty. Poněvadž do boxu stále difunduje okolní vzduch, je nezbytné z inertního plynu průběžně odstraňovat vodu a kyslík. K tomu slouží čisticí jednotka, v níž se voda sorbuje na molekulovém síti a kyslík se odstraňuje v koloně naplněné BTS katalyzátorem. Velikost náplní obvykle postačuje k zachycení 20 – 30 dm³ O₂ při STP a okolo 1 – 2 kg H₂O. Po vyčerpání je náplně nutno regenerovat nebo vyměnit za nové. Rukavicové boxy, v nichž je nutno pracovat nepřetržitě, jsou obvykle vybaveny dvěma čisticími jednotkami, z nichž jedna zajišťuje provoz boxu, zatímco v druhé probíhá regenerace.

Moderní rukavicové boxy jsou většinou schopny udržet vysokou čistotu inertní atmosféry s obsahem O₂ i H₂O <1 ppm obj. Dosahují toho kontinuálním monitorováním obsahu těchto nečistot elektronickým hygrometrem a oximetrem, které při vzrůstu koncentrace nečistot automaticky aktivují čisticí proces. V jeho průběhu je inertní plyn oběhovým čerpadlem cirkulován rychlostí 60 – 100 m³ hod⁻¹ přes absorpční kolony. Je však třeba chránit se před kontaminací atmosféry v boxu halogeny a parami těžkých halogenidů, fosfany a thioly, poněvadž tyto sloučeniny nevratně poškozují BTS katalyzátor. Určitou ochranu sice skýtá předřazení kolony s molekulovým síti 13X, spolehlivější ochranu však zajistíme prováděním reakcí s těmito látkami mimo prostor boxu a omezením jejich manipulace uvnitř boxu na nejnutnější transfer injekční stříkačkou mezi nádobami vybavenými septy. V případě rozsáhlejší kontaminace inertního plynu v důsledku provozní nehody se doporučuje ihned uzavřít vstupy do recirkulačního čisticího systému, otevřít ventilaci boxu do atmosféry a pomalým proudem čistého inertního plynu box delší dobu proplachovat.

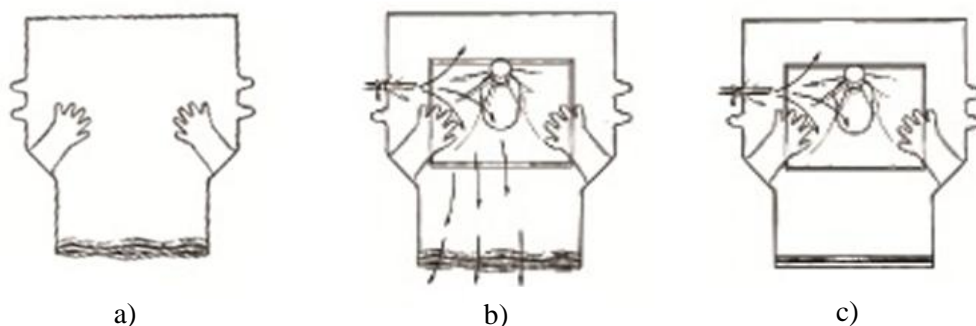
Aby do rukavicového boxu nebyl drobnými netěsnostmi nasáván atmosférický vzduch, udržujeme uvnitř malý přetlak inertního plynu. Jelikož ale možnosti používání rukavic při práci v boxu výrazně závisí na velikosti přetlaku, u komerčních boxů bývá možné nastavit aktuálně potřebný přetlak pomocí nožního ovladače umístěného na podlaze pod boxem.

Vybavení boxu párem rukavic je sice obvyklým standardem, výrobci však nabízejí řadu úprav, které rozšiřují použitelnost boxu a zvyšují pracovní komfort. Na boční stěně boxu tak může být umístěna třetí rukavice anebo má box dvě průhledné stěny proti sobě, každou s vlastním párem rukavic. Objednat lze i prodloužený box se dvěma páry rukavic vedle sebe a v případě potřeby je možné propojit i několik boxů přestupními komorami, do nichž je přístup z obou stran. Uvnitř boxu lze také instalovat různá specializovaná zařízení, jako jsou

stereomikroskop, chlazená pracovní deska, vakuová pec anebo ventily uzavírající přívody vybraných, dokonale vysušených a kyslíku zbavených rozpouštědel.

Pro práci s méně citlivými sloučeninami a pro některé operace můžeme využít také menší (100 – 200 dm³) rukavicové boxy, celé zhotovené z polymethylmetakrylátu, které nejsou vybaveny recirkulací inertní atmosféry. Ta je často vytvářena pouze proplachováním boxu inertním plynem, např. dusíkem odpařovaným z Dewarovy nádoby s kapalným N₂. V takových boxech bývá doplňkové sušení zajištěno vysoušedlem v ploché misce, na kterou je inertní plyn nasměrován elektrickým fénem.

Otevírání zásobních nádob s agresivními, snadno hydrolyzujícími nebo pyroforickými pevnými látkami (např. PCl₅, LiAlH₄ a jiné hydridy) a jejich přepřehování do jiných nádob, je možné uskutečnit v tzv. *rukavicových vacích*. V ČR jsou např. známy výrobky AtmosBag, dodávané firmou Sigma-Aldrich, jež jsou včetně integrovaných rukavic zhotoveny z PE fólie tloušťky 0,08 mm (Obr. 9-14).



Obr. 9-14 Suchý vak, jenž je možno evakuovat i proplachovat inertním plynem: a) prázdný vak; b) vak s vloženou plastovou podložkou a lahví je proplachován inertním plynem, který z něj vytěsňuje vzduch; c) vstupní část vaku byla uzavřena a láhev je možno otevřít v atmosféře inertního plynu

Po připojení k rozvodu vakua a inertního plynu se dovnitř umístí všechny potřebné nádoby i další nezbytné pomůcky, u vstupního otvoru se vak dvakrát přeloží a zajistí svorkou. Poté se 3x – 4x evakuuje a opět naplní inertním plynem. K ventilku, kterým byl vak evakuován se poté místo vývěvy připojí pojistná probublávačka naplněná parafínovým olejem a vak se proplachuje pomalým proudem inertního plynu. Za těchto podmínek lze otevřít zásobní nádobu a sloučeninou naplnit např. připravené Schlenkovy nádobky. Kvalita inertní atmosféry dosahovaná v rukavicovém vaku je sice nižší než v boxu, lze to však zčásti kompenzovat rychlejší prací, při níž se není třeba obávat kontaminace vaku chemikáliemi. Vzhledem k nízké ceně se vak považuje za pomůcku určenou pro jedno použití a znečištěný vak se likviduje.

Co se týče správného způsobu práce v rukavicovém boxu, je nutno řídit se návodem výrobce a osvojit si bezchybný dril u stále se opakujících úkonů. Nejvíce problémů zpravidla přináší nedodržení správného postupu při vnášení chemikálií a laboratorních pomůcek dovnitř boxu a při obsluze přestupní komory.

K nejčastějším chybám patří:

- Vnesení vody a kyslíku do boxu v uzavřených nádobách. Všechny baňky musí být do přestupní komory vloženy evakuované nebo naplněné inertním plynem. Obdobně je třeba ošetřit nádobky s rozpouštědly a jinými chemikáliemi, u nichž je rovněž třeba spolehlivě zajistit uzávěry.
- Otevřený přívod inertního plynu do přestupní komory při její evakuaci.
- Neuzavřená vnitřní dvířka přestupní komory při zahájení čerpání komory vývěvou. Může dojít k nasátí rukavic do boxu, jejich nafouknutí a posléze i prasknutí.
- Práce v boxu bez ochrany rukou tenkými latexovými rukavicemi. V rukavicích z butylkaučuku se potom hromadí pot, což může až o řád zvýšit rychlost difuze vodních par dovnitř boxu.

V porovnání s ostatními anaerobními technikami rukavicové boxy poskytují výraznou výhodu v možnosti provádět i složité operace s pevnými látkami, a to ve velmi širokém rozmezí zpracovávaného množství 10^{-2} až 10^3 g. Protože soudobé rukavicové boxy jsou schopny udržet obsah nečistot v inertním plynu pod 1 ppm obj., může manipulace i s velmi malým množstvím trvat delší dobu, aniž by látka byla ve větší míře oxidována či hydrolyzována. V případě potřeby lze manipulaci provádět také ze nízkých teplot, což umožňuje přípravu vzorků sloučenin, jež se za normální teploty rozkládají, pro různá spektroskopická měření nebo rtg. difrakci.

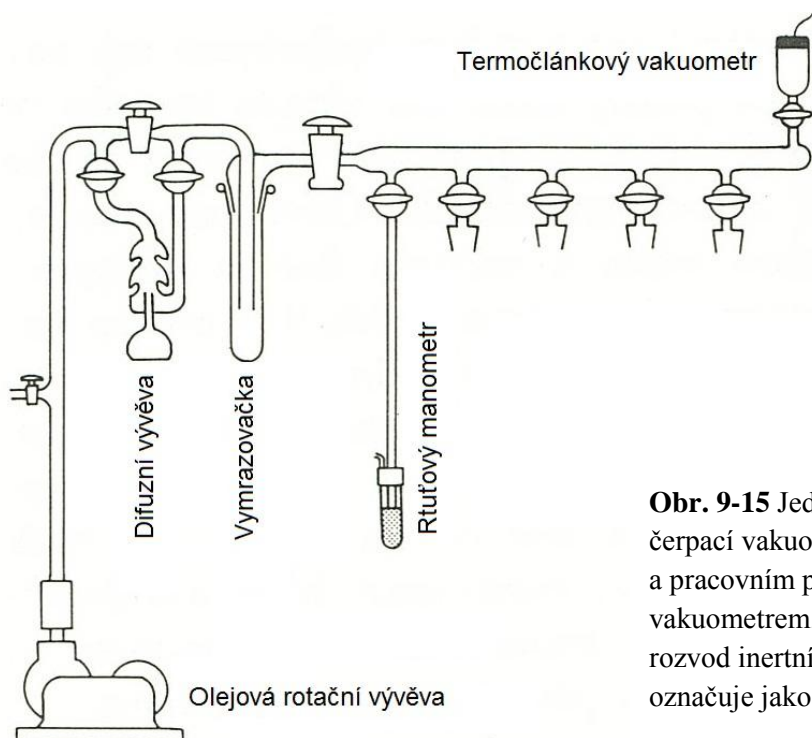
9.3 Vakuum jako ochranná atmosféra - technika vakuové linky

Manipulace s plyny a těkavými sloučeninami citlivými vůči vodě nebo kyslíku se nejnázne provádějí ve vysokovakuových aparaturách označovaných jako vakuové linky. Obvykle se jedná o skleněnou vakuovou aparaturu, která v nejjednodušším případě sestává z čerpací vakuové jednotky a pracovního potrubí, v němž lze připojeným vakuometrem sledovat postup čerpání a manometrem měřit tlak v aparatuře v rozmezí cca 1 – 800 Torr. Jednoduchá vakuová linka tohoto typu, která umožňuje transfer těkavých látek z jedné nádoby do druhé, včetně plnění vzorků do NMR trubic či IČ plynových kvyet, je uvedena na Obr. 9-15.

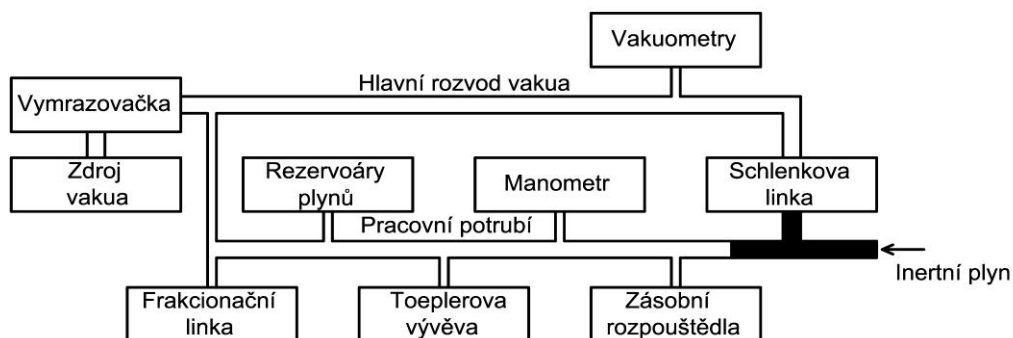
Vakuové linky však mohou představovat mnohem složitější aparatury a jejich konkrétní podobu určují fyzikální i chemické vlastnosti sloučenin, s nimiž bude na lince manipulováno a operace, které zde budou prováděny. Obecné konstrukční schéma takové multifunkční vakuové linky uvádí Obr. 9-16.

Vakuum se v ní dostává i do vzdálenějších částí aparatury *hlavním rozvodem vakua*, který tvoří potrubí o vnitřním průměru okolo 25 mm, osazené kohouty, resp. sklo-teflonovými ventily, s velkým průměrem vrtání, resp. sedla ventilu. Na rozvod vakua je napojeno *pracovní potrubí*, ke kterému lze připojit různé ampule nebo menší specializované aparatury.

Z pracovního potrubí je obvykle přístup do frakcionační linky, v níž lze dělit různě těkavé látky pomocí nízkoteplotní frakční kondenzace v řadě vymrazovaček nebo U-trubic chlazených na postupně se snižující teplotu.



Obr. 9-15 Jednoduchá vakuová linka tvořená čerpací vakuovou aparaturou, vymrazovačkou a pracovním potrubím s manometrem a vakuometrem. Protože nemá samostatný rozvod inertního plynu, v angl. literatuře se označuje jako „single manifold“.



Obr. 9-16 Blokové schéma multifunkční vakuové linky umožňující frakcionaci těkavých sloučenin s rozdílnou hodnotou teploty varu a kvantitativní transfer nezkondenzovatelných plynů pomocí Toeplerovy vývěvy.

Konkrétní příklad složitější vakuové linky, která je konstruována především pro sušení a přesné odměřování rozpouštědel a přípravu roztoků, je znázorněn na Obr. 9-17. S jiným typem vakuové linky, která vedle hlavního rozvodu vakua má samostatné potrubí pro rozvod inertního plynu (angl. *dual manifold*) jsme se již seznámili, viz Obr. 9-5. Její konstrukce umožňuje snadnou kombinaci s technikou Schlenkových nádobek, přičemž rozvod vakua a inertního plynu skleněnými trubicemi místo pryžovými hadicemi dovoluje dosažení vyššího vakua a nižší kontaminace inertního plynu kyslíkem a vodou.

9.3.1 Konstrukce vakuových linek

Aby v podmínkách statického vakua bylo možné uskutečnit kvantitativní transfer těkavých sloučenin z jednoho místa vakuové aparatury na druhé, je nezbytné snížit v aparatuře tlak tzv. *nezkondenzovatelných plynů* (např. N₂, O₂, H₂, Ar, CO) na cca 10⁻⁴ až 10⁻⁶ Torr. Evakuace na takto nízký tlak současně usnadní desorpci vody z vnitřního povrchu aparatury, zejména jejích skleněných částí, jež je k dosažení úplné desorpce třeba několik hodin vyhřívat na 150 – 200 °C v dynamickém vakuu 10⁻⁶ Torr.

Tak nízký tlak ovšem nelze dosáhnout olejovou rotační vývěvou. Proto se vakuové linky zpravidla čerpají olejovou difuzní vývěvou, pro kterou vytváří potřebné předvakuum 10⁻² až 10⁻³ Torr dvoustupňová rotační olejová vývěva. Difuzní vývěva je potom schopna vyčerpat aparaturu na 10⁻⁶ až 10⁻⁷ Torr. Protože po dosažení limitního vakua difundují horké olejové páry v protisměru, zařazuje se mezi difuzní vývěvu a uzávěr hlavního rozvodu vakua tzv. *hlavní vymrazovačka* (angl. *main trap*), chlazená kapalným N₂. Je-li zapotřebí čerpací aparatura, která neprodukuje žádné olejové páry, lze využít malou turbomolekulární vývěvu v kombinaci s třístupňovou membránovou vývěvou, kde je dosahováno mezního vakua 10⁻⁸ až 10⁻⁹ Torr. Ve skleněné vakuové lince s množstvím mazaných zábrusů a kohoutů anebo s PTFE jehlami ventilů a těsnicemi O-kroužky z Vitonu, je ovšem prakticky dosažitelné vakuum řádově opět 10⁻⁶ Torr.

Takové vakuum při několikahodinovém čerpání obvykle postačí k odplynění aparatury, pokud v ní nejsou nějaké netěsnosti. Odplynění by mělo být natolik dokonalé, aby po přechodu pracovní části vakuové linky do režimu statického vakua nebyl vzrůst tlaku příliš rychlý a i po dvou až třech hodinách se tlak pohyboval mezi 10⁻³ až 10⁻⁴ Torr. Lze toho dosáhnout pouze při bezchybném stavu všech spojovacích a uzavíracích prvků aparatury. Mazané zábrusy a kohouty je třeba zkontrolovat, zda se ve vrstvičce zábrusového tuku nevytvořily kanálky, jimiž proniká atmosférický vzduch dovnitř aparatury. Kanálky většinou vznikají v důsledku změny viskozity mazadla, v němž se rozpustily páry některého rozpouštědla či jiné těkavé sloučeniny.

Tomuto problému je možné předejít, použijeme-li místo kohoutů sklo-teflonové ventily a zábrusy nahradíme O-kroužkovými spoji. I v PTFE a v elastomerech O-kroužků se však mnoho těkavých halogensloučenin dobře rozpouští, a poté se tyto materiály jen pomalu odplynoují. Je proto účelné provádět veškeré manipulace s těkavými látkami při co nejnižších tlacích a je-li nutné jejich tlak dočasně zvýšit na desítky až stovky Torr, je třeba taková měření uskutečnit v co nejkratší době.

Materiál těsnících O-kroužků volíme podle jeho chemické odolnosti vůči zpracovávaným sloučeninám. Univerzální řešení představují perfluorelastomery typu Kalrezu, které jsou sice velmi drahé, avšak chemicky kompatibilní prakticky s jakoukoliv látkou. Odplyňování PTFE jehel ve ventilech můžeme z větší části eliminovat používáním ventilů se skleněnými jehlami, jež jsou rovněž vybaveny pouze elastomerovými a PTFE O-kroužky. Po skončení experimentu a vyčištění aparatury je v každém případě nezbytné PTFE a O-kroužky co nejdéle odplyňovat v dynamickém vakuu a je-li to možné, současně vyhřívat aparaturu horkovzdušným fěnem.

Při syntézách prováděných na vakuových linkách obvykle odpadají vedlejší produkty a použité rozpouštědlo. Na pracovní potrubí linky je proto účelné připojit ampuli se sklo-teflonovým ventilem, do níž lze ve statickém vakuu predestilovat veškerý těkavý odpad. Jeho zbytek a méně těkavé podíly se potom v dynamickém vakuu odtáhnou do pomocné vymrazovačky, kterou zařazujeme mezi hlavní vymrazovačku a pracovní potrubí. Pokud by většina těkavého odpadu nebyla jímána do ampule, je zapotřebí použít dostatečně velkou pomocnou vymrazovačku, u níž by nehrozilo ucpání zmrzlým destilátem.

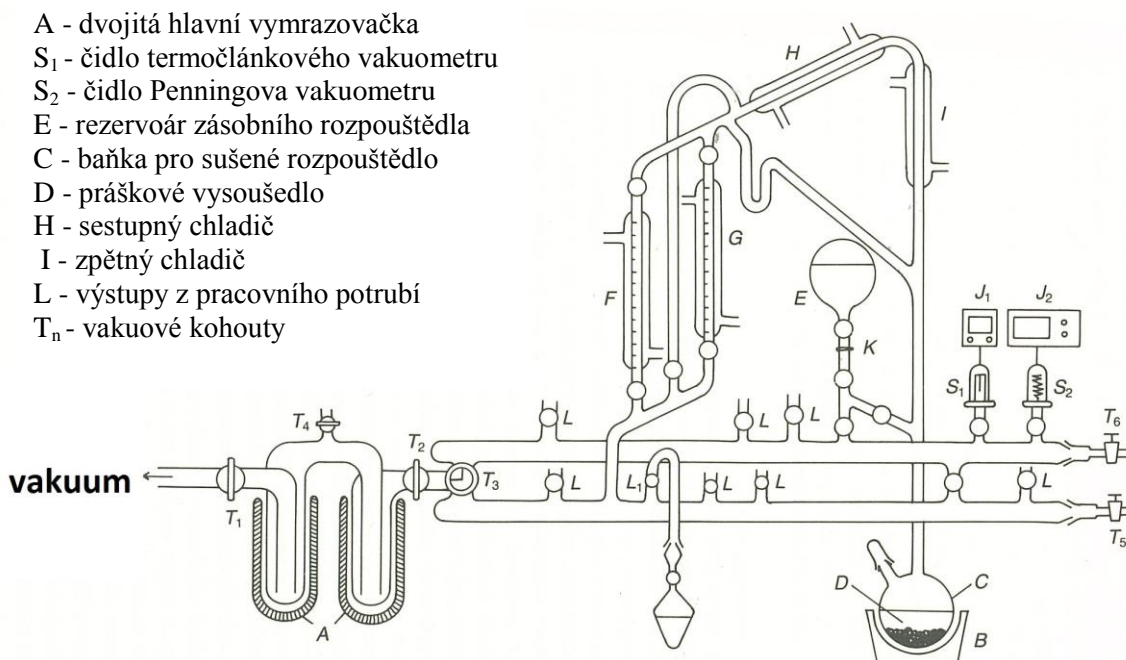
Ke sledování úrovně vakua v hlavním rozvodu se pro rozmezí $1 - 10^{-3}$ Torr obvykle využívá vakuometr Pirani, kdežto pro rozsah 10^{-3} až 10^{-6} Torr je vhodný vakuometr Penning. Je účelné zajistit možnost připojení senzorů těchto vakuometrů také k pracovnímu potrubí vakuové linky, aby bylo možné ověřit dosažení limitního vakua a určit rychlost jeho poklesu po odpojení vývěvy také v této části aparatury. Pracovní část vakuové linky musí být rovněž opatřena přesným manometrem pro rozsah cca $0 - 800$ Torr, který umožní odměřování množství plynů či par prostřednictvím p - V - T měření. Dříve se pro tento účel používaly nezkrácené rtuťové U-manometry, v současné době se převážně využívají elektronické manometry s kapacitními membránovými nebo piezoelektrickými senzory. Přesnost údajů všech uvedených přístrojů je samozřejmě nutno pravidelně kontrolovat a v případě potřeby je překalibrovat. U manometrů to lze udělat s pomocí otevřeného rtuťového U-manometru, ke kalibraci elektronických vakuometrů v rozsahu $1 - 10^{-5}$ Torr můžeme využít kompresní rtuťový manometr typu McLeod. K uskutečnění p - V - T měření musíme kromě tlaku p znát i objem V odměřovaného plynu. Proto je užitečné zkalibrovat objem samotného pracovního potrubí nebo objem $250 - 1000 \text{ cm}^3$ kulaté baňky opatřené sklo-teflonovým ventilem, která je k pracovnímu potrubí připojena.

Na hlavní pracovní potrubí obvykle navazují další části vakuové linky:

- Frakcionační linka tvořená několika vymrazovačkami nebo U-trubicemi propojenými do série, z nichž každá je samostatně uzavíratelná dvěma sklo-teflonovými ventily. Na této lince je možné dělení látek s odlišnou tenzí par pomocí nízkoteplotní frakční kondenzace ve vymrazovačkách chlazených na postupně klesající teploty v rozpouštědlových lázních. Postup dělení je možné kontrolovat na základě

tenzimetrického sledování složení jednotlivých frakcí anebo sledováním změn jejich teploty tání.

- Pomocná linka se zásobními rozpouštědly a baňkami pro uchovávání vzorků plynů. Zásobní rozpouštědla se skladují v kulatých baňkách uzavřených sklo-teflonovými ventily a jsou již zcela suchá a vyčištěná anebo se dosušují až těsně před použitím přímo na lince – viz Obr. 9-17. Protože dávkování rozpouštědla na základě $P-V-T$ měření by bylo zdlouhavé, odměřuje se přibližný objem rozpouštědla v kalibrované nádobce, do níž se rozpouštědlo ze zásobní baňky nadestiluje ve statickém vakuu. Jelikož objem kapaliny je výrazně závislý na teplotě, přesnějšího odměření objemu dosáhneme při použití termostatovaných byret, jež jsou součástí vakuové linky znázorněné na Obr. 9-17.



Obr. 9-17 Vakuová aparatura se dvěma pracovními linkami je vybavena pro sušení rozpouštědel *in situ* a odměřování jejich objemu ve dvou termostatovaných byretách F a G.

Složitějším, avšak jen zřídka se vyskytujícím problémem je kvantitativní transfer plynů, které i při teplotě -196 °C mají velký tlak par, a proto je nelze kompletně převést do nádob chlazených kapalným dusíkem. K jejich transferu se využívá tzv. *Toeplerova vývěva*, což je pístová vývěva s kapalinovým pístem tvořeným rtuť a několika jednosměrnými ventily. Komerčně dostupné modely mívají zcela automatizovaný provoz, kdy přečerpávání rtuti mezi dvěma pracovními komorami vývěvy je prováděno střídavým působením stlačeného vzduchu nebo vakua a je řízeno pomocí kontaktních relé.

9.3.2 Funkce a základní operace prováděné na vakuové lince

Vysokovakuovou linku můžeme v chemii využít k řešení různých problémů. Její hlavní předností je, že dovoluje kvantitativní transfer těkavých sloučenin na základě jejich destilace, resp. sublimace, v evakuované aparatuře z nádoby I do chlazené nádoby II. Aby tlakový gradient byl co nejvyšší, ke chlazení se zpravidla používá kapalný N_2 , poněvadž při teplotě -196 °C je tenze par většiny látek zcela zanedbatelná. S pomocí Toeplerovy vývěvy lze navíc kvantitativně manipulovat rovněž s plyny, které mají i při teplotě -196 °C nezanedbatelnou tenzi par.

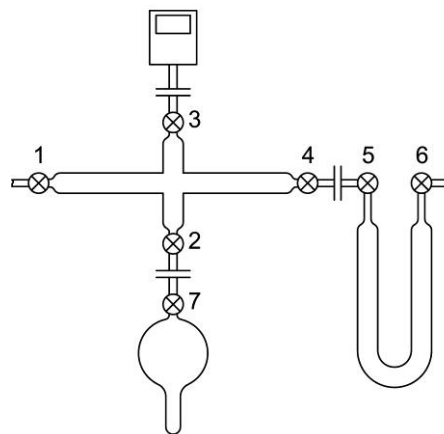
Druhou výhodou je možnost přesného odměřování hmotnostního množství plynů a par těkavých látek při tzv. p - V - T měření, založeném na využití stavové rovnice ideálního plynu. Známe-li naopak také hmotnost měřeného plynu, můžeme ze stavové rovnice vypočítat rovněž jeho relativní molekulovou hmotnost M_r , což usnadňuje identifikaci neznámé látky.

Vakuová aparatura vybavená frakcionační linkou navíc umožňuje separaci látek s rozdílnou těkavostí pomocí nízkoteplotní frakční kondenzace. Lze tak např. oddělit těkavý produkt od rozpouštědla nebo hlavní produkt od vedlejšího. Všechny izolované frakce lze přitom charakterizovat teplotou tání, resp. varu, popř. závislostí tenze jejich par na teplotě. Kromě toho je možné z těchto frakcí odebrat vzorky pro měření infračervených, Ramanových a NMR spekter a za vyloučení atmosférické vlhkosti a kyslíku je naplnit do příslušných kyvet.

Uvedené postupy a metody umožňují kvalitativní i kvantitativní sledování průběhu reakcí, kterých se účastní plynné reaktanty nebo při nich vznikají plynné produkty. Tyto látky jsou přitom manipulovány ve vysokém vakuu, jež zde přebírá roli inertní atmosféry. Proto lze s využitím vakuové linky studovat i sloučeniny, které jsou extrémně citlivé vůči kyslíku a vodě. Pro úspěšnou práci je ovšem zapotřebí dokonale pochopit princip činnosti vakuové linky, dobře rozumět funkci jejich jednotlivých částí a osvojit si provádění následujících základních operací.

Transfer kondenzovatelných plynů ve vakuové aparatuře spočívá v jejich odpaření a opětné kondenzaci v chlazené nádobě. Aby transfer byl kvantitativní, musí být kondenzát chlazen na teplotu, při níž je jeho tenze par $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Druhou podmínkou je nepřítomnost nezkondenzovatelných plynů, které odstraníme dlouhodobou evakuací aparatury na tlak cca 10^{-6} Torr, při němž dochází také k odplynění polymerů a elastomerů. Odplynit však musíme také všechny reaktanty a rozpouštědla, jež budou při experimentu použity a využijeme k tomu postup v angličtině pojmenovaný „freeze and thaw“. Proto po připojení baňky s těkavou sloučeninou k pracovní části vakuové linky při uzavřeném ventilu baňku vychladíme na -196 °C v kapalném dusíku a současně evakuujeme pracovní potrubí linky. Poté ventil otevřeme a evakuujeme prostor nad zmrzlou kapalinou. Následuje uzavření ventilu baňky a zmrzlou kapalinu necháme roztát. V průběhu tání je patrná intenzivní tvorba bublinek rozpuštěných plynů, převážně N_2 a O_2 . Až jejich vývoj ustane, kapalinu opět zmrazíme a uvolněné plyny z baňky odčerpáme. Proceduru opakujeme tak dlouho, dokud se při tání bublinky vytvářejí. K úplnému odplynění většinou postačí čtyři cykly.

Je-li kapalina odplyněna, můžeme přistoupit k její vakuové destilaci ze zásobní do reakční nádoby. Postup můžeme demonstrovat na transferu plynného diboranu ze zásobní baňky pro uchovávání plynů do U-trubice, v níž poté proběhne jeho reakce s trimethylaminem. Úsek pracovního potrubí vakuové linky, v němž transfer uskutečníme, je sestaven z dílů navzájem propojených O-kroužkovými spoji, osazen sklo-teflonovými ventily, a je znázorněn na Obr. 9-18.



Obr. 9-18 Transfer diboranu ze zásobní baňky pro uchovávání plynů do chlazené U-trubice na vakuové lince

Prvým krokem bude evakuace pracovního potrubí při otevřených ventilech 2, 3, 4, 5 a 6. Po dosažení tlaku $1 \cdot 10^{-6}$ Torr ještě nějakou dobu evakuujeme, abychom dosáhli odplynění teflonových jehel ventilů a O-kroužků, poté vychladíme U-trubicí kapalným N_2 a uzavřeme ventil 6. Potom pomalu pootevřeme ventil 7 a ve statickém vakuu nakondenzujeme veškerý B_2H_6 do U-trubice. Na displeji manometru přitom uvidíme, jak tlak diboranu v aparatuře postupně klesá a dosažení nulového tlaku znamená, že žádný B_2H_6 již v zásobní baňce nezbyvá. Přesněji řečeno, jeho tlak poklesl pod 1 Torr, poněvadž větší rozlišení než 1 Torr použitý manometr nemá. Abychom z baňky i z aparatury odstranili poslední zbytky diboranu, pomalu otevřeme ventil 6 a v dynamickém vakuu je přetáhneme do U-trubice. Nyní můžeme uzavřít ventily 2 a 7, odpojit prázdnou baňku od vakuové linky a nahradit ji ampulí s dalším reaktantem, v našem případě trimethylaminem.

Odměření množství plynu s využitím stavové rovnice. V předchozí části jsme do reakční nádoby převedli veškerý diboran, jehož hmotnost v zásobní baňce byla zjištěna diferenčním vážením evakuované a naplněné baňky. Nyní musíme přesně odměřit dvojnásobek ekvimolárního množství trimethylaminu a nakondenzovat ho k diboranu do U-trubice. K tomu se využívá stavová rovnice ideálního plynu $pV = mRT/M$, z níž k požadované hmotnosti m plynu o molární hmotnosti M , můžeme k danému objemu V při teplotě T vypočítat potřebný tlak plynu p . Při práci na vakuové lince se jako fixní objem využívá buď některá zkalibrovaná baňka, kterou k lince připojujeme nebo objem určité části pracovního potrubí, včetně připojeného manometru, jenž je vymezen uzavřením určitého počtu ventilů. V daném případě předpokládáme, že známe objem V pracovního potrubí vymezeného ventily 1, 2, 3 a 4, v němž je zahrnut i vnitřní objem čidla manometru.

Po připojení ampule s kapalným Me_3N k aparatuře opět evakuujeme pracovní potrubí, tentokrát při otevřených ventilech 1 a 2. Po ukončení evakuace uzavřeme ventil 1 a opatrným pootevřením ventilu 7 na ampuli napouštíme do vymezeného objemu Me_3N až do dosažení vypočteného tlaku pro aktuální teplotu v laboratoři. V okamžiku, kdy požadovaného tlaku

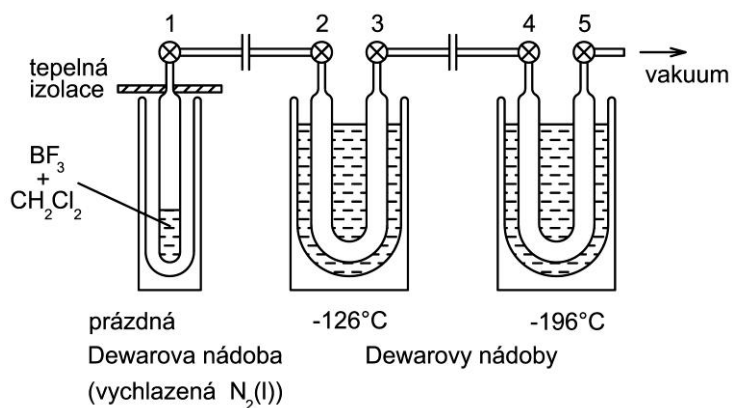
dosáhneme, uzavřeme ventil 7 a hned poté i 2. Následuje pomalé otevření ventilů 4 a 5 a kondenzace odměřeného množství trimethylaminu v U-trubici chlazené kapalným N_2 . Přesnost dávkování můžeme po odpojení U-trubice od aparatury zkontrolovat vážením.

Při popsaném postupu jsme vycházeli ze znalosti hodnoty teploty varu trimethylaminu, která je $2,9\text{ }^\circ\text{C}$. To znamená, že za teploty laboratoře $20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$ je v zásobní ampuli pouze malý přetlak ($p = 680\text{ Torr}$ při $0\text{ }^\circ\text{C}$) a že použitým jehlovým ventilem je napouštění Me_3N do aparatury možné kontrolovat. Při větším přetlaku a s některými typy sklo-teflonových ventilů však taková kontrola nemusí být možná a mohlo by dojít k zničení čidla manometru nebo dokonce k explozi aparatury. V takových případech je nutné zásobní nádobu se zkapalněným plynem předem vychladit na teplotu, při níž je jeho tenze par nižší, než je tlak vypočtený ze stavové rovnice. Teprve potom můžeme otevřít ventil 7 a vyčkat, až bude v důsledku samovolného ohřevu nádoby tento tlak dosažen.

Dělení směsi metodou nízkoteplotní frakční kondenzace. K rozdělení směsi plynů, které vřou v rozmezí $0 - 150\text{ }^\circ\text{C}$, lze přirozeně využít rektifikaci na koloně, která ovšem musí být přizpůsobena pro provoz za těchto nízkých teplot, aby se v ní mohla ustavit rovnováha mezi stoupající plynou a dolů stékající kapalnou fází. Takovou kolonu je třeba dobře tepelně izolovat postříbřeným vakuovým pláštěm a její chlazení se většinou zabezpečuje studeným dusíkem získaným odpařováním kapalného N_2 . Teplota kolony je přitom regulována rychlostí odpařování kapalného dusíku. V literatuře je popsána řada různých konstrukcí nízkoteplotních kolon, přičemž i poměrně jednoduchá kolona o délce $80 - 100\text{ cm}$ je schopna oddělit složky lišící se teplotou varu o cca $15\text{ }^\circ\text{C}$. V případě potřeby je možné takovou nízkoteplotní kolonu připojit k pracovnímu potrubí vakuové linky. Jde-li však o dělení pouze malých množství plynů, je v novější době spíše používána preparativní plynová chromatografie.

Pokud se teploty varu jednotlivých složek směsi dostatečně liší, můžeme se pokusit o jejich rozdělení nízkoteplotní frakční kondenzací, která je po technické stránce mnohem jednodušší než rektifikace na koloně. Metoda je založena na pomalém propouštění směsi plynů či par těkavých látek sérií 3 – 4 vymrazovaček, jež jsou chlazeny v rozpouštědlových lázních na teploty, při nichž jednotlivé složky směsi budou selektivně kondenzovat.

Uvedený postup si můžeme demonstrovat na dělení dvousložkové směsi BF_3 (t. v. $-99,9\text{ }^\circ\text{C}$) a CH_2Cl_2 (t. v. $39,8\text{ }^\circ\text{C}$), který slouží jako rozpouštědlo. Protože rozdíl $140\text{ }^\circ\text{C}$ v jejich teplotách varu je opravdu velký, postačí k dělení pouze dvě vymrazovačky a použitá aparatura může mít podobu uvedenou na Obr. 9-19, kde jsou v roli vymrazovaček použity uzavíratelné U-trubice.

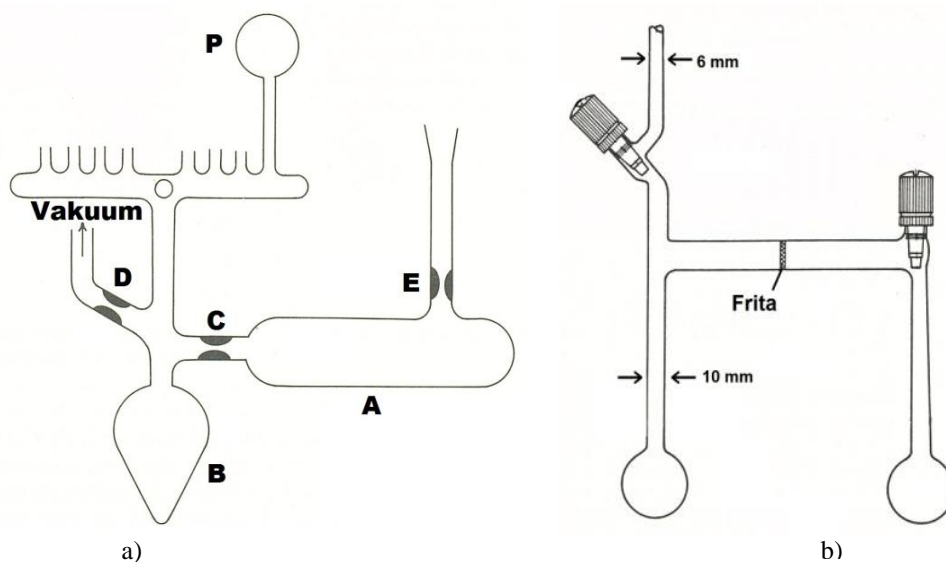


Obr. 9-19 Dělení směsi BF_3 a CH_2Cl_2 nízkoteplotní frakční kondenzací

Pro dobré rozdělení složek je podstatná správná volba teplot, na které budou U-trubice vychlazeny. V daném případě byla pro prvou vymrazovačku zvolena teplota $-126\text{ }^{\circ}\text{C}$ (methylcyklohexanová lázeň), při níž je tenze par BF_3 ještě 75 Torr, kdežto tenze par CH_2Cl_2 je s $1 \cdot 10^{-3}$ Torr již zanedbatelně nízká, takže by mělo dojít k jeho úplné kondenzaci. Druhou vymrazovačku můžeme chladit kapalným N_2 na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy je tlak BF_3 nulový. Poněvadž teploty tání jsou $-95,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro CH_2Cl_2 a $-127\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro BF_3 , obě látky budou kondenzovat jako pevná fáze a je třeba dát pozor, aby se přitom vymrazovačky neucpaly.

Je-li směs BF_3 s CH_2Cl_2 již odplyněna, otevřeme kohouty 2 – 5 a při zavřeném kohoutu 1 aparaturu evakuujeme. Současně zmrazíme směs plynů v ampuli v kapalném N_2 . Poté uzavřeme kohout 5, vylijeme kapalný dusík z Dewarovy nádoby a prázdnou ji opět nasuneme na ampuli. Ústí Dewarovy nádoby poté tepelně zaizolujeme pěnovým polyurethanem. Tímto způsobem zajistíme velmi pozvolné oteplování zmrazené směsi $\text{BF}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ a tím také jejich pomalé odpařování. Nakonec ponoříme obě vymrazovačky do vybraných chladicích lázní a otevřeme kohout 1. Pokud bude destilace probíhat dostatečně pomalu, můžeme očekávat velmi dobré rozdělení obou složek již při prvé frakcionaci.

Malé jednoúčelové vakuové aparatury. V případech, že potřebujeme aparaturu pro dobré odplynění vypěci při teplotě nad $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, což není možné při jejím osazení vakuovými kohouty nebo sklo-teflonovými ventily, lze použít menší aparaturu, v níž jsou předem připravena místa pro zátavy, které představují její jediné uzavírací prvky. Jako příklad lze uvést celoskleněnou aparaturu pro sublimaci a resublimaci málo těkavých sloučenin na Obr. 9-20a, kterou můžeme připojit k hlavnímu potrubí vakuové linky.



Obr. 9-20 Celoskleněná vakuová aparatura pro sublimaci méně těkavých sloučenin (a), H- frita osazená sklo-teflonovými ventily, vhodná pro práce se zkapalněnými plyny

Aparaturu nejprve dokonale odplyníme vyhřátím na cca 300 – 400 °C (lze přežíhat nesvítivým plamenem) v dynamickém vakuu cca 10^{-6} Torr. Po vychladnutí aparatury látku určenou k sublimaci, např. $(\text{SeO}_3)_4$, v protiproudu inertního plynu vsypeme do nádoby A, kterou poté uzavřeme zátkou v místě E. Nádobku A pak opatrně zahříváme, aby sloučenina v dynamickém vakuu sublimovala do ochlazované baňky B. Aparaturu potom odtavíme v místě C a po dosažení vakuu cca 10^{-6} Torr také v bodě D. Následuje závěrečná resublimace preparátu do baniček P ve statickém vakuu. Nakonec baničky s resublimovanou sloučeninou odtavíme. Takovým způsobem lze získat vysoce čistou látku, kterou uvedená procedura spolehlivě chrání před vzdušnou vlhkostí a hydrolyzou.

Pro využití sublimované látky v dalším experimentu zváženu baničku P se sloučeninou vložíme do připravené nádoby a v inertní atmosféře nebo ve vakuu ji rozbijeme tzv. *magnetickým kladívkem*, což je železný váleček zatavený ve skleněné trubičce a ovládaný zvenčí magnetem. Skutečnou navážku sloučeniny zjistíme po odečtení hmotnosti střepů, které po skončení experimentu odfiltrujeme, promyjeme vodou a vysušíme.

Další příklad malé specializované aparatury je uveden na Obr. 9-20b. Jedná se o variantu tzv. *H-frity*, která umožňuje izolaci vyloučené pevné fáze ze zkapalněného plynu, např. SO_2 nebo NH_3 , použitého jako rozpouštědlo. Je odolná do přetlaku cca 10 bar.

Výchozí pevné látky je možné do aparatury vpravit sedlem ventilu po vyjmutí jehly. Izolovaný pevný produkt můžeme po oddestilování všech těkavých složek získat např. odpuknutím části aparatury v rukavicovém boxu, kde ho také můžeme přeplnit do zásobní Schlenkovy nádoby.

Z kovových trubek, fitinků a ventilů je také možné konstruovat menší vakuové linky stavebnicového typu, které lze podle aktuální potřeby doplnit nádobkami ze skla, fluoroplastů nebo kovů. Linky jsou většinou zhotoveny z nerez oceli a v kombinaci s ampulemi a vymrazovačkami z průhledného teflonu FEP či PFA umožňují manipulaci většiny těkavých fluoridů. Jsou-li připojené nádoby skleněné, lze linku využít např. pro práci s korozivními halogenidy a halogenid-oxidy i méně agresivními fluorosloučeninami. Jednu z možných podob takové aparatury zachycuje Foto 9-4 v Příloze 9. Linka je mechanicky odolnější než celoskleněná aparatura a po skončení experimentu ji lze snadno demontovat a umýt. Určitou nevýhodou je možnost čerpání max. na 10^{-3} – 10^{-4} Torr pro malou světlost potrubí a ventilů.

Při práci na vakuové lince samozřejmě můžeme upotřebit i řadu další užitečných technik a standardních operací, např. transfer nezkondenzovatelných plynů pomocí Toeplerovy vývěvy, různé metody stanovení molekulové hmotnosti nebo určování základních fyzikálních konstant látek.

Z důvodů limitovaného rozsahu tohoto učebního textu se však čtenáři musí v tomto ohledu obrátit na doporučenou literaturu. Odpovědi na některé otázky spojené s vakuovou technikou a jejím používáním lze nalézt rovněž v Kap. 8.

LITERATURA

1. Armarego W.L.F, Chai C.L.L.: Purification of Laboratory Chemicals, 6th Ed., Elsevier 2009
2. Coyne G.S.: The Laboratory Companion – A Practical Guide to Materials, Equipment, and Technique, John Wiley and Sons, 1997
3. Dodd R.E., Robinson P.L.: Experimental Inorganic Chemistry – A Guide to Laboratory Practice, Elsevier 1957
4. Errington R.J.: Advanced Practical Inorganic and Metallorganic Chemistry, Chapman and Hall, 1997
5. Girolamy G.S., Rauchfuss T.B., Angelici R.J.: Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry – A Laboratory Manual, 3rd Ed., University Science Books, 1999
6. Jolly W.L.: The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall 1970
7. Plesch P.H.: High Vacuum Techniques for Chemical Syntheses and Measurements, Cambridge University Press 1989
8. Roth A.: Vacuum Technology, 3rd Ed., Elsevier Science 1990
9. Shriver D.F.: The Manipulation of Air-sensitive Compounds, McGraw-Hill, 1969
10. Shriver D.F., Drezdron M.A.: The Manipulation of Air-sensitive Compounds, 2nd Ed., John Wiley and Sons, 1986
11. Wayda A.L., Darensbourg M.Y., Eds: Experimental Organometallic Chemistry, ACS Symposium, Series 357, American Chemical Society 1987
12. J. Gasparič, J. Churáček: Papírová a tenkovrstvá chromatografie organických sloučenin, SNTL Praha, 1981
13. Roger E. Rondeau: „Slush Baths.“, *J. Chem. Eng. Data*, 1966, 11 (1), pp 124–124, doi: 10.1021/je60028a037
14. Harwood L. M., Moody C. J., Percy J. M.: Experimental Organic Chemistry: Standard and Microscale, 2nd ed. Wiley-Blackwell, 1999.
15. Růžička A., Žák Z., Mareček A.: Laboratorní technika a cvičení z anorganické chemie. Masarykova univerzita, Brno 1995.
16. Nováček, E., Potáček, M. a Janků, S.: Laboratorní technika ke cvičení z metod organické chemie. 1. vyd. Masarykova univerzita, Brno 1997.

www.coleparmer.com

www.vacuubrand.com

www.sigma-aldrich.com

www.wallaceandtiernan-usa.com

www.bola.de

www.swagelok.com

www.vac-atm.com

www.knf.com

www.mbraun.de

www.lavat.cz

www.aceglass.com

www.pfeiffer-vacuum.com

www.chemglass.com

www.estcom.cz

www.vitrum.cz

<http://sartalex.cz>

www.merci.cz

NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE

ROVNICE, JEDNOTKY A VELIČINY –
JAK S NIMI?

EVA JULÁKOVÁ

*UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí,
Katedra analytické chemie, Univerzita Karlova v Praze,
Přírodovědecká fakulta, Albertov 2030, 12 843 Praha 2*

Došlo 8.10.04, přepracováno 15.2.05, přijato 20.2.05.

Klíčová slova: matematické symboly, jednotky SI,
symboly veličin

1. Úvod

Nejprve několik slov na ospravedlnění toho, proč text s uvedeným názvem vůbec číst. I ve velmi triviálních konstatováních (... tloušťka vrstvy je 6 nm ... , ... reagovalo 20 % látky) se používá pro vyjádření určité skutečnosti matematický zápis, byť velmi jednoduchý, který by měl být správný, věcně i formálně. S rozšiřováním počítačového zpracování textů se pro autory objevuje s narůstající naléhavostí nový úkol: umět své texty i samostatně technicky zpracovávat, a to tím spíše, že prakticky všechny příspěvky do časopisů, skripta i monografie vyžadují vydavatelé ve formě, které se říká „camera-ready“ – autor tedy již téměř nemůže doufat v pomoc profesionálního sazeče, protože tato profese pomalu zaniká. Názor, že počítačové zpracování textu nedovoluje určitá jemná sazečská pravidla respektovat, neobstojí – někdy je pravdou pravý opak, málokdy měl sazeč pracující s klasickými způsoby sazby tolik možností estetických, až subtilních úprav textu. Pro usnadnění života uživatelů počítačové sazby bylo vytvořeno mnoho softwarových pomocníků; problém jenom někdy bývá v tom, jak používaný program donutit, aby provedl požadované zásahy – a to samozřejmě vyžaduje, aby autor **věděl, co má chtít**.

Dovoluji si proto nabídnout stručný přehled základních zásad, tak jak jsou zakotveny v typografických zvyklostech a v příslušných normách. Hned na počátku je třeba zdůraznit, že tento text se nebude (až na několik drobných výjimek) věnovat popisu toho, jak pracovat s jednotlivými editory. Uvedeno je pouze, jak by měl výsledek vypadat, a je na uživateli, aby se toho ve svém počítačovém prostředí naučil dosáhnout.

Hlavní zásady při matematickém vyjadřování údajů jsou v podstatě tři:

1. Zápis musí být **jednoznačně formálně správný**. Tento požadavek je zcela zásadní a jeho porušení může způsobit zmatení předávané informace (např. zápis dx/dt neznamená derivaci x podle t , jak autor zamýšlel, ale d – jelikož je napsáno kurzívou – má význam jakési veličiny a může být ve zlomku vykráceno!)
2. Zápis by měl být **jednotný a přehledný**, aby čtenáři usnadnit orientaci v textu.
3. Zápis by měl **působit dobrým grafickým dojmem a respektovat požadavky a „domácí pravidla“** vydavatele.

I když jsou tyto zásady seřazeny podle klesající důležitosti, význam prvního požadavku naprosto jednoznačně převažuje, není správné podceňovat ani zbývající dva.

Nejprve se budeme zabývat zákonitostmi zápisu matematických výrazů a vztahů a několika stručnými poznámkami o chemických názvech a rovnicích, ve druhé části příspěvku budou uvedeny zásady pro jejich návaznost na text a bude pojednáno o tvorbě tabulek a grafů.

2. Matematické a fyzikální výrazy a vztahy

Nejprve si definujeme pojmy: Napíšeme-li $t = 6$ s, je to matematická rovnice, nahradíme-li rovnítko např. znakem $<$, dostaneme nerovnost (nebo nerovnici); rovnice a nerovnice se souhrnně nazývají **matematické vztahy**. Napíšeme-li $6 \text{ ab}/(8 \text{ cd}^2)$, je to **matematický výraz**.

V uvedené jednoduché rovnici je t symbol veličiny (pravděpodobně času), s je symbol jednotky, ve které čas měříme, a 6 je číselná hodnota veličiny v daných jednotkách (je to číslo, které udává, kolikrát je hodnota veličiny větší než zvolená jednotka veličiny). Rovnicí zapsaný vztah mezi veličinami nazýváme **veličinová rovnice** (vztah není závislý na volbě jednotek, ve kterých jsou veličiny vyjádřeny – samozřejmě se ale musí při dosazování číselných hodnot použít jednotky konzistentní, aby výsledek byl správný), rovnicí zapsaný vztah mezi číselnými hodnotami veličin nazýváme **rovnice číselných hodnot** – tento vztah na volbě jednotek závisí, platí totiž pouze tedy, vyjádříme-li veličiny **právě v určených jednotkách**.

V matematických výrazech a vztazích se mohou vyskytnout především tyto hlavní skupiny symbolů a značek:

- 2.1. číslice (správný matematický termín je čísla vyjádřená číslicemi),
- 2.2. matematické symboly a značky,
- 2.3. značky jednotek,
- 2.4. symboly veličin.

2.1. Čísla vyjádřená číslicemi

Symboly číslic pravděpodobně mohou způsobit jen velmi málo problémů, snad tedy jen několik drobných poznámek:

- Jako desetinné znaménko se u nás používá desetinná čárka, v anglických textech desetinná tečka. Pozor na nebezpečí záměny významů (i když i v českých textech každý asi pochopí význam zápisu „1.32“ jako „jedna celá třicet dva“) a pozor na **dodržení jednotnosti zápisu** v celém textu – záludné je přejímání obrázků z anglických textů do českých a ještě více přejímání obrázků z českých textů (s desetinnými čárkami!!) do anglických. Věcný omyl je asi téměř vyloučen, ale zmatek v desetinných znaménkách je ošklivý nešvar.
- Číslice se pro lepší přehlednost zpravidla oddělují do skupin po třech, počítáno napravo i nalevo od desetinného znaménka, např. $41\cdot568,232\cdot8$. Matematici a typografové (např.¹⁻³ nebo typografická pravidla na www.typo.cz) toto v odborných textech vyžadují, norma⁴ oddělování uvádí jako možné. (Poznámka: Vše doporučí v matematických a jim podobných vyjádřeních používat místo běžné mezery tzv. pevnou mezeru – např. v obvyklém editoru Word se vloží klávesovou zkratkou Ctrl+Shift+Mezerník, nebo se vloží jako symbol. Má tu výhodu, že má pevnou šířku, takže výsledek lépe vypadá, a především počítač nerozdělí takový výraz na dva řádky – odpadne tedy potom spousta pracného hlídání. V tomto textu pro zdůraznění míst, kde mezera být musí, používám značku „.“.) Oddělení mezerou se nepoužívá v letopočtech, které jsou **vždy** bez mezery. V některých počítačových aplikacích však mezera mezi číslicemi působí určité komplikace, protože počítač potom řetězec vnímá jako „slovo“, nikoliv jako „číslo“, a nefungují např. součty ve Wordu nebo Excelu; nezbyvá, než mezery nepsat do tabulek, se kterými se ještě v Excelu pracuje, a doplnit je až do tabulek výsledných (modernější verze Excelu toto řeší, musíte zvolit formát čísla „účetnický“). V anglických textech se skupiny číslic po třech někdy oddělují čárkou, např. 2,652 znamená „dva tisíce šest set padesát dva“.
- Názvy velkých číslovek mnohdy vypadají v různých jazycích podobně, ale ne vždy mají stejný význam. Číslo 10^6 se označuje (s určitými pravopisnými odlišnostmi) číslovkou „milion“, ale pro 10^9 se u nás (ale např. i v Německu) používá číslovka „miliarda“, zatímco v Británii a především v USA to je „billion“. Názvem „bilion“ se u nás ovšem označuje číslo 10^{12} . V odborném textu se asi tyto číslovky jako takové nevykytnou často, ale při vyjadřování malých obsahů se kromě běžných procent a ppm („parts per million“, 10^{-6}) používá označení ppb („parts per billion“, 10^{-9}) – což je rozdíl od českého významu číslovky bilion.
- V textu je kultivovanější psát jednoduché číslovky (základní, řadové i násobné) slovy, např. „tři možnosti“, „druhá věta termodynamiky“, „dvakrát“. Vyjádřili-li se v textu číslovka číslicemi, **nepřipojují se k ní pádové koncovky**. Zápis „po dobu 10ti minut“ je hokynářský a na libovolné vyšší intelektuální úrovni je naprosto nepřijatelný. Naopak píšeme „1,5krát“ (takto bez mezery), 10metrový (pokud nedáme přednost elegantnějšímu „desetimetrový“ nebo „o délce 10 m“).

2.2. Matematické symboly a značky

Nejběžnější z nich jsou jistě rovněž všeobecně známé, pro méně běžné existují závazná doporučení (např.^{1-4,15}). Opět tedy jenom upozornění na některé záludnosti a časté chyby:

- Pro symbol odečítání, mínus, se běžně používá divís (neboli roždělovník), $-$, správné ale je použít určený symbol, $-$, nebo ho v případě nouze nahradit pomlčkou. Zvláště výrazný je rozdíl, je-li znaménko umístěné v exponentu - divís tu vypadá jako vada papíru.
- Násobení lze označit znaménkem \times (pozor, toto **není** malé písmeno „iks“!), násobící tečkou, \cdot (pozor, je umístěná v **poloviční výšce písmen a je oddělena mezerami před i za symbolem**, jako každé matematické znaménko; není tedy identická s větinou tečkou, která je naopak na spodním účarčí písmen a není před ní mezera, opravdu ne), nebo postačí řazení symbolů za sebou; např. při násobení čísel vyjádřených písmeny nebo ve složených jednotkách píšeme ab , m^s^{-1} – viz dále; pro součin čísel vyjádřených číslicemi je značka násobení, \times nebo \cdot , naopak povinná, píšeme $a^{\times 2}$ nebo $2^{\times 2}$. Určitě **není symbolem násobení hvězdička**, $*$, i když na klávesnici počítače či kalkulačky se tímto tlačítkem násobení provádí. (Symbol $*$ je znakem pro konvoluci funkcí, všimněte si opět odlišného umístění od počítačové hvězdičky $*$.)
- Dělení lze vyjádřit vodorovnou zlomkovou čarou (zlomkem), nebo šikmou zlomkovou čarou ($/$), nebo znaménkem $:$, které je opět odděleno mezerou před znaménkem i za ním.
- Rozlišujte prosím význam symbolů:
 - $=$ je rovno
 - \equiv je identicky rovno
 - \approx, \cong je přibližně rovno
 - \doteq, \doteqplus je po zaokrouhlení rovno
 - \sim je úměrné
 - $\hat{=}$ odpovídá
- Matematické značky se **vždy** oddělují mezerou před značkou i za ní. Správně tedy je např. $2a^{\circ}+b^{\circ}=c$ nebo $45^{\circ}\times 3,25^{\circ}\neq V$.
- Symboly matematických funkcí (log, ln, sin, cos) i symboly matematických operací (závorky, $+$, $-$, $:$, $:$, \times) se píší **zásadně a vždy** stojatým písmem, podobně i d jako symbol derivace, Σ jako symbol součtu, Δ jako symbol difference; ale pozor: f jako symbol obecné funkce je kurzívní. Podobně se píše vždy stojatě i symbol Ludolfova čísla π , Eulerova čísla e (základ přirozených logaritmů) a dalších – jsou to konstanty, nikoliv proměnné.
- Před symbolem funkce se **vždy** dělá mezera, za symbolem následuje argument, u derivací a diferencí bez mezery, jinak opět s mezerou, pokud není umístěn v závorce, a za ním je opět mezera. Příklady: $\log^{\circ}2a^{\circ}$, $\cos^{\circ}\alpha^{\circ}$, $\sin^2\alpha^{\circ}$, $2^{\circ}f(x)^{\circ}$, $F^{\circ}(\partial/\partial k)^{\circ}$, $19x^{\circ}$, $a^{\circ}\cdot 1,14^{\circ}$,

$y^{\alpha} \cdot \frac{1}{2}(x^{\alpha}-1)$ – vytištěný výsledek pak vypadá takto: $\log 2a$, $\cos \alpha$, $\sin^2 \alpha$, $2f(x)$, $F(\partial/\partial k)$, $19x$, $a \cdot 1,14$, $y \cdot \frac{1}{2}(x-1)$. Ačkoliv se tato typografická pravidla zdají poměrně triviální, často se v nich chybí, a přitom pro přehlednost (a **jednoznačnost!**) výsledného zápisu je jejich dodržení nezbytné.

2.3.3. Symboly jednotek

S platností od 1. 8. 1974 byla u nás normativně zavedena mezinárodní soustava jednotek označovaná symbolem SI⁴⁻¹⁸. Základní principy jsou poměrně jednoduché, postavené na vzájemně koherentním systému základních a odvozených jednotek, jejich násobků a dílů; kromě toho jsou do soustavy zařazeny i některé vedlejší jednotky, které lze používat trvale, a naopak jiné jednotky, dříve běžné, se zavedením soustavy SI staly nezákonné (**nelze je v kombinaci s SI používat**). Přesto je stále používání správných jednotek a jejich korektní zápis kupodivu i pro mnoho velmi erudovaných vědců problémem, ke kterému přistupují s nechtí, předem odhodlání „se nedat“. („Na kalorie a atmosféry jsme přece zvyklí!“ – a přitom to jsou nezákonné jednotky už téměř třicet let! Jak by asi dopadl při stejném přístupu přechod na euro – lidé přece také byli zvyklí na marky nebo franky!) V tomto textu není možné se pouštět do detailního výčtu, které jednotky lze používat, a které ne. Uvedeme jenom obecné zásady a některé nejčastější chyby:

- Zkratky jednotek jsou pevně určené a jakákoliv lidová tvořivost v této oblasti je nepřipustná. Normalizované značky jednotek se tedy nesmějí nahrazovat zkratkami, a to ani tehdy, když by se mohly zdát pro čtenáře jasnější. (Výjimkou by snad mohly být předepsané zkratky pro den, „d“, a pro rok, „a“, od latinského annum, které v mnohých oborech skutečně mohou čtenáře překvapit svou neobvyklostí; snad je vhodnější to tedy „nějak obejít“, např. slovním vyjádřením.) Jakýkoliv přídavek ke značce jednotky, informující o zvláštní povaze veličiny nebo o způsobu jejího měření, je nesprávný.
- **Jednotka času je sekunda** (ne vteřina, to je dílčí jednotka úhlu) a její zkratka je „s“ (nikoliv „sec“, „sec.“, „sek“ nebo cokoliv jiného). Běžně užívané násobné jednotky jsou v tomto případě tvořeny výjimečně, tj. ne jako dekadické násobky: jsou to minuta (zkratka „min“ – opět nikoliv „min.“ apod.) a hodina (zkratka „h“ – nikoliv „hod“ nebo „hod.“).
- Vedlejší jednotkou objemu, povolenou k trvalému používání, je litr se značkou „l“. Norma **PŘIPOUŠTÍ** jako alternativní značku i velké L – je sice v tisku významově zřetelnější než malé l, ale je méně běžná a také pozor na jednotnost.
- **Názvy jednotek se píší vždy s malým počátečním písmenem** (metr, kilogram, kelvin, ampér). **Zkratky jednotek se píší ZÁSADNĚ STOJATĚ, nezávisle na tom, jakým písmem je tištěn ostatní text**, a to s malým počátečním písmenem, jsou-li odvozeny od obecného názvu (m, kg), nebo s velkým počátečním písmenem, jsou-li odvozeny od vlastního jména (K, A).

- Pozor, správně je „kelvin“ se značkou „K“ pro termodynamickou teplotu a „Celsiův stupeň“ se značkou „°C“, pro Celsiovu teplotu. Název „stupeň Kelvina“ nebo symbol „°K“ jsou oblidností.
- Symboly předpon pro tvoření násobků a dílů jednotek jsou rovněž pevně určeny⁴⁻¹⁷. Píší se rovněž stojatě a ke značce příslušné jednotky se připojují bez mezery. Pro dílčí jednotku 10^{-6} m je správný název mikrometr, μm , nikoliv mikron, se symbolem μ . Jednotka angström, se symbolem Å, pro délku 10^{-10} m, rovněž není již téměř 30 let přípustná.
- Mezi číslem a symbolem jednotky je **vždy** mezera. Platí to mj. i pro jednotku teploty °C: správně je 25°C , ne 25°C nebo 25°C (značka pro Celsiův stupeň je °C, bez mezery mezi kroužkem a písmenem C). Výjimkou je jednotka úhlu, °, která se píše těsně, např. 20° .
- Jednotky veličin složené ze symbolů několika jednotek lze psát dvěma způsoby – oba jsou správné, jenom mají určité výhody a nevýhody:
 - značky jednotlivých jednotek se mohou oddělovat znaménkem násobení ($\text{Pa}\cdot\text{s}$, $\text{kg}\cdot\text{m}^2$); jelikož ale znaménko musí být odděleno po obou stranách mezerami, celý výraz se tím prodlužuje a je obtížnější ho umístit na jeden řádek;
 - značky jednotek se oddělují pouze mezerou (Pas , kgm^2) – tento zápis je vhodnější, přehlednější a kratší.
- Pro vyjádření složených jednotek se zápornými exponenty existují dva správné způsoby:
 - píší se jako zlomek, např. m/s – tento zápis vyhovuje v jednoduchých případech, u složitějších výrazů vyžaduje dodatečné závorky, např. $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{kg})$, což celý zápis komplikuje;
 - se zápornými exponenty, např. $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ – zápis je stručný, jednoznačný a je profesionálními typografy doporučován.
- Procenta, promile, ppm a ppb (kromě procent ovšem nejsou normou⁴ výslovně doporučena) je možné chápat jako díly nejpřirozenější jednotky vůbec, totiž jednotky jedna (norma⁴ definuje „%“ jako „značku pro číslo 0,01“), a podle toho s nimi také zacházet. Z výše uvedeného vyplývá, že správný zápis údajů s procenty je **s mezerou**, např. „obsah 25%“. Chceme-li ale vyjádřit „desetiprocentní roztok“, napíšeme „10% roztok“ (bez mezery) – je však lépe porušit výše uvedené pravidlo a psát „10%ní roztok“, aby nemohlo dojít k omylu (lze snadno pochopit, že záměna pokynů „přidáme „10%ní H_2SO_4 “ za „přidáme „10% H_2SO_4 “ může mít fatální důsledky). K procentům se ještě vrátíme dále v textu.

2.4. Symboly veličin

Veličiny se označují jedním písmenem latinské nebo řecké abecedy. (Z toho vyplývá i nevhodnost symbolů typu EMS.) Zvláštním případem jsou tzv. podobnostní čísla (nazývají se také bezrozměrné parametry) – např. Reynoldsovo kritérium *Re*; mají značky složené ze dvou písmen a v součinu je nezbytné je oddělovat z obou stran mezerami.

Symbole běžných veličin jsou určeny zvyklostmi a existují i velmi rozsáhlá doporučení se seznamy doporučených symbolů (např. 4–17). Není jistě možné se zde touto problematikou podrobně zabývat a uvedeme jen zcela obecné zásady a několik poznámek o veličinách, které patří v chemii k nejběžnějším:

- Zdá se být samozřejmostí, že v celém díle se pro danou veličinu používá stejný symbol (kež by to tak opravdu vždy bylo!), a to symbol odpovídající příslušnému doporučení. Odchytky by měly být jenom výjimečné (např. pokud se v textu vyskytují dvě veličiny, pro které je doporučován stejný symbol; přitom symbol jiný než doporučovaný by měl být použit pro veličinu méně běžnou a musí být vždy velmi pečlivě zdůrazněn a vysvětlen) a určitě by to nemělo být v případě veličin, jejichž jednotky jsou jednotkami základními.
- Zdá se být rovněž samozřejmé, že všechny veličiny v rovnici je třeba označovat symboly – ve slušném odborném textu slova do rovnice nepatří. Jakmile je pro určitou veličinu potřeba uvádět matematický vztah, stojí za to, aby se pro ni použil nebo i zavedl symbol.
- Symbole fyzikálních veličin se obecně píšou **vždy kurzívou** (a to i symboly označené písmeny řecké abecedy). Ve složitějších odborných textech se navíc rozlišují veličiny různého neskálárního charakteru (vektory, operátory, matice atd.) různými typy (řezy) písma. Pro běžnou potřebu pravděpodobně vystačí se tímto:
 - pro **vektory** se používá kurzívní půltučně bezpatkové písmo (jako příklad fontu uveďme Arial, **a**, **F**, **v**), nebo příslušný symbol označíme akcentem-šipkou (\vec{a} , \vec{F} , \vec{v}) – to je možná méně sofistikované, ale zcela správné, navíc asi i jednoznačnější a použitelné i při přepisu příslušného matematického vyjádření rukou;
 - pro **operátory** se používá kurzívní skriptové („psací“) písmo, nebo příslušný symbol označíme akcentem-stříškou (\hat{H}).
- Pro rozlišení významu symbolů se často používají indexy. Vhodné jsou dolní indexy nebo horní levé indexy, **horní pravé indexy jsou méně vhodné, protože obecně znamenají umocňování**. U indexů je nezbytné rozlišovat, zda odkazují k jiné veličině (nebo k průběžnému číslu či k souřadnici) – potom se pro index použije opět kurzívní symbol, jako pro příslušnou veličinu (např. j_x , j_y , c_p pro měrnou tepelnou kapacitu za konstantního tlaku p), nebo zda jsou zkratkou slovního či číselného označení – potom se píšou stojatě (platí to pro veškeré číslice, např. a_1 , symbol m pro molární veličiny, C_m , symbol r pro „relativní“, M_r , atd.).
- Standardní veličiny se označují HORNÍM indexem $^\circ$ (např. E° – je to **kroužek**, jako pro stupeň, nikoliv nula; symbol E^0 znamená „E na nultou“ – chceme-li napsat „E nula“, mělo by to vypadat takto: E_0). Veličiny odpovídající počátečnímu stavu se tedy naopak značí dolním indexem nula (E_0 , V_0), nikoliv malé „o“.
- Zkratky slov (max, min) či označení fází (g, l, s, aq) se píšou vždy stojatě, bez tečky na konci. Zkratku pro konstantu lze psát „konst.“, „konst“ i „const“ (takto, stojatě)

a je také výjimkou z výše uvedeného zákazu slov v rovnicích – je přípustná i jako index u jiné veličiny, i jako člen v rovnici. Označí-li ale konstantu obvyklým symbolem k nebo K , je tento symbol opět kurzívní.

- **Hmotnost** se značkou m a jednotkou kg je jednou ze základních veličin, na nichž je založena SI. Vzhledem k tomu a k velmi častému výskytu hmotnosti je vhodné symbol m vyhradit pro hmotnost a nepoužívat jej pro žádnou jinou veličinu, a naopak pro hmotnost nepoužívat žádný jiný symbol (např. w , který koliduje se symbolem hmotnostního zlomku a navíc nežádoucím způsobem navazuje na doby, kdy se místo hmotnosti říkalo váha – tedy anglicky weight, odtud symbol).
- Obdobně mezi základní veličiny patří **látkové množství**, se symbolem n a jednotkou mol. Připomeňme si, že mol je látkové množství soustavy obsahující tolik elementárních entit (které musí být specifikovány), kolik je atomů v 0,012 kg uhlíku ^{12}C – tento počet udává **Avogadrova konstanta** N_A (pozor, dosud běžně užívané označení „Avogadrovo číslo“ je nevhodné, vzhledem k tomu, že N_A má jednotku mol^{-1}). Ani symbol n tedy není nevhodnější užívat v jiném významu, i když se tak zhusta děje – např. rovnice typu $Ox + n e = \text{Red}$ jsou velmi běžné. Zcela určitě ale není přípustné veličinu se symbolem n nazývat „počet molů“ – pro délku by asi nikdo nepoužil název „počet metrů“, a je to totéž.
- S hmotností a látkovým množstvím souvisejí další, pro chemika velmi potřebné veličiny:
 - relativní atomová hmotnost, A_r , a relativní molekulová hmotnost, M_r , jsou podle definice údaje **relativní**, jsou to tedy čísla **bezrozměrná**; mezi biochemiky a molekulovými biology oblíbená jednotka „dalton“ je svou podstatou jenom jiným názvem pro jednotku jedna a jako taková je asi redundantní (proto ji norma⁴ a jiné dokumenty zabývající se jednotkami SI nepovolují, doporučení IUPAC či IUPAP však tuto jednotku připouštějí);
 - molární hmotnost, se symbolem M , která vyjádřená v jednotkách g mol^{-1} má číselnou hodnotu shodnou s hodnotou M_r (potom M vyjadřuje hmotnost jednoho molu molekul), či s hodnotou A_r (potom M vyjadřuje hmotnost jednoho molu atomů).
- Denním chlebem chemika je vyjadřovat obsah látek. Slouží k tomu veličiny obecně označované jako koncentrace. V souladu s normou¹² je správné nazývat „koncentrací“ pouze veličinu, **která je vztažena na objem** (proto např. je správný termín „molalita“, nikoliv „molální koncentrace“, protože jednotka je mol kg^{-1}). Přívlastkem se potom rozliší:
 - koncentrace hmotnostní (symbol c_g , jednotka kg m^{-3} , používá se spíše výjimečně,
 - koncentrace látková, asi nejčastěji používaná (symbol c , jednotka mol m^{-3} ; běžně se této veličině říká „molární koncentrace“, což není úplně nejlepší, přívlastek „molární“ totiž naznačuje, že v jednotce je mol^{-1} , a zde je pravdou pravý opak; přesný termín by byl „koncentrace látkového množství“, ale

to je poměrně neohrabané)

- koncentrace objemová (jednotka $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ – jelikož po vykrácení je vlastně bezrozměrná, je identická s objemovým zlomkem φ , viz dále).
- **Aktivita**, symbol a , je bezrozměrná, stejně jako často používaná koncentrace typu $[\text{AB}]$ – je to vlastně zkratka, vyjadřujícími **relativní** (tj. bezrozměrnou, protože vztahenou na standardní koncentraci $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) rovnovážnou látkovou koncentrací částice, jejíž vzorec je uveden. V ideálním případě je hodnota $[\text{AB}]$ číselně shodná s příslušnou aktivitou.
- Procenta, promile, ppm a ppb se užívají pro vyjádření **podílů** či **zlomků** (molárních x , hmotnostních w či objemových φ) a jak již bylo uvedeno, jsou to vlastně dílčí jednotky základní jednotky jedna. Vyjádříme-li obsah látky v procentech, je nevhodné tuto veličinu nazývat „koncentrace“ (byť s jakýmkoliv přívlastkem). Skutečnost, že hmotnostní podíl dané látky je 25 %, lze vyjádřit zápisem $w = 0,25 = 25 \%$ (kde w je symbol hmotnostního zlomku).
- Na závěr ještě o velmi běžném způsobu vyjadřování koncentrace: Pro roztok HCl o koncentraci 1 mol l^{-1} se běžně užívá zápis „0,1M-HCl“ (obdobně pro molalitu se někdy používá např. „1m-HCl“) – takto, jak je to zapsáno, to je **SPRÁVNĚ**, za předpokladu, že celý výraz chápeme (a definujeme!) jako **zkratku**; jako zkratka se tedy celý výraz píše **zásadně bez mezer** a lze ho použít **pouze v kombinaci s chemickým vzorcem**. Zápis 0,1mM-HCl je nevhodný, zápis $c = 0,1\text{M}$ je zcela nesprávný. Symbol M už vůbec nelze používat ve vyjádření jednotek v kombinaci s jakýmkoliv jinými zkratkami jednotek.

3. Chemické názvy a vzorce

Názvosloví anorganických i organických sloučenin, které bylo vypracováno v souladu s pravidly IUPAC^{19–21}, je u nás snad již do značné míry přijaté (asi lépe než jednotky SI, o kterých bylo pojednáno výše). Zde není místo se věnovat jeho pravidlům, snad tedy jen několik pravopisných a typografických zásad:

- V názvech chemických prvků a sloučenin (ale **jenom v nich**, v obecných slovech jsou mnohdy přípustné oba způsoby pravopisu a často se dává přednost pravopisu „progresivnímu“, celulósa se tedy vyrábí v celulózkách) se vždy používá „tradiční“ pravopis, který obecně „vrací pravopis slova k tomu, z čeho vzniklo“²²:
 - tam, kde bylo v řečtině „tau“, je „t“, tam kde bylo „théta“, je „th“ (methyl-, thiol, tyrosin, thallium atd.), ale tam, kde bylo „ff“, je „f“, nikoliv „ph“, jako v angličtině (fosfo, ne „phospho“);
 - dodržuje se původní psaní zdvojených souhlásek (allyl-, pyrrol);
 - závazné koncovky jsou „-osa“, „-osid“ a „-asa“ (ale i „-som“, je odvozen od řeckého „soma“, srovn.

„somatologie“, a to „s“ se má i vyslovovat; může se tedy psát „lysosom“ i „lyzosom“, ale nikdy „lysozom“).

- prosazuje se odklon od zbytečného psaní dlouhých samohlásek (má být např. „ozon“, „chlor“) a zbytečné záměny -z- místo -s- (správně je „arsen“).
- Pravidla pravopisu (Pravidla českého pravopisu, Academia, Praha 1998, Slovník spisovné češtiny, Academia, Praha 1994, Akademický slovník cizích slov, Academia, Praha 1997) připouštějí tento pravopis „v odborných textech“ – toto rozlišení je ale poměrně vágní a doporučuji proto jako jednoznačnější zmíněné kritérium „v názvech chemických prvků a sloučenin“. Nechceme-li se vyřadit z mezinárodního odborného společenství, je třeba uvedená pravidla a zásady respektovat, a to i v ostatních oborech, kde se chemická nomenklatura přejímá (biologie, medicína, mineralogie atd.).
- Názvy organických sloučenin se v češtině zpravidla píše dohromady (s výjimkou kyselin apod.), jako jedno slovo, bez mezer. Pro oddělení částí názvu lze v případě potřeby použít závorku či divisu (typografové říkají divisu též spojovník nebo rozdělovník), např. bis(2-chlorethyl)ether, cyklohexanon-oxim, ale **vždy bez mezer**. Estery se rovněž píše s rozdělovníkem. V jiných jazycích mohou být pravidla odlišná, pozor např. na značné rozdíly v angličtině.
- Vzorce chemických sloučenin a značky chemických prvků se píše **VŽDY stojatě (tj. i v kurzívním textu, např. v nadpisu)**. Půltučné písmo je přípustné.
- Poloha indexů u značek prvků je pevně předepsaná, ${}^A_Z E^z$, kde A je nukleonové (hmotnostní) číslo, Z je protonové (atomové) číslo, z je označení náboje, stavu ionizace či excitace a v je počet atomů v molekule.
- Číselné indexy udávající počty atomů ve vzorcích se dnes často nahrazují číslicí v řádku (útloučtější osoby dají číslici alespoň do závorek). Smiřme se s touto nedokonalostí opravdu jenom tam, kde není jiné pomoci, např. polích databází (i GA ČR bohužel takovou má!), a vyhněme se jí tam, kde je to jenom lenost.
- Symboly označující částice (proton p , elektron e atd.) se píše stojatě, stejně jako symboly hladin a slupek (K , L , π atd. – proto např. se píše v termínu π -elektrony, nebo elektrony π stojaté π).
- Lokanty o -, m -, p -, N -, O -, S - apod. pro označení polohy substituentů se píše kurzívou podobně jako stereo-deskriptory (*cis*, *trans*, *meso*, *E*, *Z*, *R*, *S*, *P*, *M*) a *sek*-, *terc*-. Předpony bis-, tris-, cyklo-, iso- jsou však vždy stojatě.
- Ve vzorcích sloučenin se píše značky prvků vedle sebe bez mezer (toto poměrně triviální konstatování platí i u adičních sloučenin, např. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), v chemických rovnicích se ale mezi číselným koeficientem a vzorcem **vždy** vynechává mezera.



4. Umístění v textu

Obecně platí, že matematické vztahy či chemické rovnice se umísťují na zvláštní řádek, matematické výrazy a chemické vzorce do řádků textu. Toto pravidlo je však poměrně volné, není důvod nenechat jednoduchou rovnici v řádcích textu, nebo neumístit složitý výraz či chemický vzorec na zvláštní řádek. Vodítkem by mohlo být hledisko estetické: Jakmile je vyjádření tak „objemné“ (např. je to zlomek), že by se kvůli němu „rozpálila“ mezera mezi řádky, působí to neupraveně a je-li takových míst v odstavci více, velmi to zhorší plynulost čtení. Proto, chceme-li už dát matematické vyjádření do řádků textu, je lépe nahradit ve zlomcích vodorovné zlomkové čáry šikmými, zjednoduší psaní indexů nebo použít jiná zjednodušení. Uveďme několik příkladů:

píšeme dx/dt místo $\frac{dx}{dt}$

$k_A(\text{CH}_3\text{COOH}, 25^\circ\text{C})$ místo $(k_A)_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{25^\circ\text{C}}$

$\exp(-E/RT)$ místo $e^{-E/RT}$

Chemické vzorce nebývá problém psát v „jednořádkové“ podobě, jenom to někdy zhorší přehlednost a ztratí se část předávané informace.

Rovnice na zvláštním řádku pak mohou být orientovány buď na střed, nebo zleva, odsazené na odstavcovou zarážku. Rozhoduje pouze estetické cítění autora nebo požadavky editora. Nezbytná je opět jednotná úprava v celém díle. Pozor na to, že je-li pod sebou umístěno několik matematických vztahů, musí být rovnítko pod sebou (což se snáze docílí při zarovnání rovnic „zleva“). Číslo rovnic se umísťují k pravému okraji sazby, mohou být v závorkách.

Jestliže je třeba rovnici rozdělit do více řádků, potom zásadně píšeme rovnítko pod sebe (levou stranu rovnice není nutné opakovat), např.

$$\begin{aligned} \Delta m &= 285\,840/300\,000\,000^2 = \\ &= 3,18 \cdot 10^{-12} \text{ kg} = 3,18 \cdot 10^{-9} \text{ g} \end{aligned}$$

Pokud je rovnice sama dlouhá a je třeba ji rozdělit na dva řádky, lze tak učinit u znamének plus či mínus, jen v naprosté krizi u znaménka násobení. Příslušné znaménko, kterým první řádek končí (=, +, -), se vždy musí opakovat na začátku řádku následujícího (opět rozdíl proti angličtině, která toto základní typografické pravidlo nemá a znaménko se neopakuje). Podobně opakujeme spojovník, u kterého jsme řádek přerušili, abychom ho odlišili od rozdělení slova.

Všimněme si však jiné věci: Symboly v rovnici je pochopitelně nezbytné řádně vysvětlit, ať již bezprostředně v kontextu s rovnicí, nebo v souhrnném seznamu symbolů. To je jasné. Je však správné v textu za názvem veličiny uvádět jednotky? V samostatném seznamu symbolů je situace poněkud odlišná, tam je uvedení základních jednotek pro příslušnou veličinu velkým přínosem. I v textu, jestliže napíšeme např. „kde G_m je molární Gibbsova ener-

gie, která se udává v J mol^{-1} “, je to v pořádku. Ale velmi podobný zápis „kde G_m je molární Gibbsova energie v J mol^{-1} “ staví rovnici, ke které se vztahuje, do pozice **rovnice číselných hodnot** (srovn. část 2) – a to není vždy pravda! Naproti tomu jestliže uváděná rovnice opravdu rovnicí číselných hodnot je, je **nezbytné v kontextu s rovnicí příslušné jednotky uvést**. Dovolte příklad: Napíše-li se známá Nernstova rovnice ve tvaru

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

je nezbytné výslovně uvést, že platí **pouze** pro potenciál ve voltech a při 25°C (faktor 0,059 vznikl vyčíslením konstant, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a $F = 96\,484 \text{ C mol}^{-1}$ a teploty $298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ a navíc zahrnuje přepočítávací faktor přirozeného logaritmu na dekadický – měl by se vlastně psát „0,059 V“; z důvodů konzistentnosti jednotek tedy i potenciál **vyjde ve voltech**).

5. Tabulky a grafy

Přehledná a úsporná sestavení dat do tabulky vyžaduje zkušenosti a někdy i dost trpělivé práce. Nejprve alespoň několik jednoduchých typografických pravidel.

Bývá zvykem text v záhlaví sloupců tabulky zarovnávat na střed, v záhlaví řádků zleva a v jednotlivých polích tabulky na střed nebo zleva, nedělit slova. Číslo v polích tabulky se zarovnávají zprava, pod sebou příslušné číselné řády. Optimální je, je-li tabulka celkově stejně široká jako řádky textu. **V tabulce nesmí být prázdné pole** (musí v něm být alespoň pomlčka; nula v poli tabulky znamená, že nulová hodnota byla experimentálně nalezena). Text v hlavičkách sloupců zpravidla začíná velkým písmenem, text v hlavičkách řádků malým nebo velkým, ale jednotně v celé tabulce, text v jednotlivých polích tabulky vždy malým (nemá-li vyslovený charakter vět – pak to ale opět musí být ve všech polích).

Soustředíme se však na matematickou otázku: Jak psát symboly veličin a jejich jednotky v záhlaví? Pro vztah mezi veličinou x , její číselnou hodnotou a jednotkou platí vztah

$$x = \{x\} \cdot [x],$$

kde $[x]$ je obecný symbol jednotky veličiny x (např. obecný symbol délky je $[L]$) a $\{x\}$ je číselná hodnota této veličiny ve zvolených jednotkách (obecný symbol číselné hodnoty je značka příslušné veličiny ve složených závorkách, např. zápis „ $\{l\}_m = 6$ “ znamená „číselná hodnota délky vyjádřené v metrech je šest“). Z prostých algebraických zákonitostí je zřejmé, že číselnou hodnotu veličiny je možné vyjádřit jako poměr veličiny a její jednotky, např. $l/m = 6$. V polích tabulky uvádíme právě tyto číselné hodnoty x (resp. na osách grafu je odečítáme) a napíšeme-li tedy do záhlaví sloupce (nebo k ose grafu) např. l/m , je vše v dokonalém pořádku. Kupodivu se však s tímto elegantním, přehledným a jednoznačným způsobem zápisu setkáváme spíše výjimečně a mnohem běžnější je uvádění

jednotek v závorkách, nebo oddělených od symbolu veličiny čárkou. Kulaté závorky nejsou špatně, zápis typu „ m , kg “ také ne – jenom tímto způsobem zápisu rezignujete na precizní matematickou formulaci. Jednotka ale **nesmí být v lomených (hranatých) závorkách** z důvodů, které byly objasněny výše. Můžete napsat $[m] = kg$, ale nikdy $m [kg]$.

Je ale ještě jeden problém: Čísla uváděná v polích tabulky nebo na osách grafu by totiž měla být, pokud je to možné, v rozmezí řádů 10^{-1} až 10^3 (tedy 0,1 až 999) – je to pro snazší orientaci čtenáře. Aby se toho docílilo, používají se právě různé násobné a dílčí jednotky. Někdy ale vhodnou dílčí jednotku nemůžete či nechcete použít a potřebujete uvádět hodnoty např. v řádu $x \cdot 10^{-8}$ m. Napišme si zase rovnici pro délku d a obecné číslo x :

$$d = x \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

Její matematickou úpravou dostaneme $x = d/10^{-8}$ m, nebo $x = d \cdot 10^8/m$. Souhlasíte? Ať však napíšete do záhlaví sloupce či k ose grafu „ $d/10^{-8}$ m“, nebo „ $d \cdot 10^8/m$ “, stejně může být čtenář na rozpacích, zda je délka řádově setiny mikrometru, nebo desetitisíce kilometrů (zvolený příklad je záměrně velmi jednoduchý, tohle by asi každý snadno uhádl, ale ne vždy je situace tak průhledně logická). Jelikož ale ani při zápisu pomocí závorek či s čárkou není výsledek o nic jednoznačnější, je asi lépe se podobným „pastičkám“ vyhýbat a vznikne-li taková situace, raději porušit pravidlo „čísel od 0,1 do 999“ a psát v uvedeném příkladu raději např. „0,02 mm“ (a samozřejmě se nabízí i zápis „20 nm“, právě proto jsou doporučené předpony pro tvoření dílčích a násobných jednotek odstupňovány po třech řádech).

Pozor i na jinou záludnost, na formulace typu: „ c je dosazováno v jednotkách $[ppm \cdot 10^{-6}]$ “; pravda je asi jiná: obsah látky, vyjádřený jako hmotnostní zlomek, má hodnoty řádu 10^{-6} , a proto lze pro jeho vyjádření s výhodou použít dílčí jednotku ppm – platí např. $c = 2 \cdot 10^{-6} = 2$ ppm (správně by se pro označení této veličiny ovšem neměl použít symbol koncentrace c , ale symbol hmotnostního zlomku w , a taky ty hranaté závorky jsou špatně).

6. A co na závěr

Předložený text se čtenářům asi nebude líbit. Je dlouhý, samý imperativ, samé formální „maličkosti“. Kdo si je má pamatovat, kdo to má hlídat a vůbec: Nejdůležitější je přece obsah! A moderní doba ... A jazyk a formální úprava stejně upadá ... A v prestižních anglických časopisech to taky bývá ...

A navíc: Kromě norem a citovaných „typografických zvyklostí“, která ani normou nejsou, existují i různá odborná doporučení, např. vědecké a odborné termíny příslušných vědních oborů kodifikují mezinárodní unie, např. Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii (IUPAC), Mezinárodní unie pro fyziku (IUPAP), Mezinárodní unie pro biochemii a molekulární biologii (IUBMB) a řada dalších. Tato doporučení se ne vždy zcela shodují spolu navzájem i s doporučeními v normách – a pro co pak se má chudák autor rozhodnout?

Je ale opravdu nutné se předem smířovat s nedokonalostí? Nestojí vaše dozajista pečlivá experimentální a autorská práce za trochu péče i po formální stránce? V těch „tolerantnějších“ časopisech přijmou článek s atmosférami nebo podobnými formálními kazy na kráse ne proto, že by si mysleli, že je to v pořádku, ale proto, že je odborně kvalitní – a atmosféry možná vymytí redaktor, má-li časopis ještě jakého, nebo je autorovi vytkne lektor, je-li dost pečlivý. Nu, a je-li formálních nedostatků mnoho ...

Normy ani názvoslovná doporučení nejsou POVINNÉ – za nedodržení normy vás nezavřou. Ale jsou to **doporučení!** A podobně jako dodržujeme správný pravopis, abychom nebyli pokládáni za nevzdělance, je nebo by mělo být též respektování různých norem a pravidel věci profesionální cti jak autorů, tak redaktorů. Jistě také žádný předpis nebo norma nemůže zachytit všechny speciální případy – postačí však řídit se duchem příslušného doporučení, na jeho základě extrapolovat pro danou situaci a nezbytné odchylky řádně vysvětlit.

LITERATURA

1. Bartsch H. J.: *Matematické vzorce*. SNTL, Praha 1983.
2. Pistorius V.: *Jak se dělá kniha*. Paseka, Litomyšl 2003.
3. Kočička P., Blažek F.: *Praktická typografie*. Computer Press, Brno 2000.
4. ČSN ISO 31-0: *Veličiny a jednotky. Část 0: Všeobecné zásady*. ČNI, Praha 1994.
5. ČSN ISO 31-1: *Veličiny a jednotky. Část 1: Prostor a čas*. ČNI, Praha 1994.
6. ČSN ISO 31-2: *Veličiny a jednotky. Část 2: Periodické a příbuzné jevy*. ČNI, Praha 1994.
7. ČSN ISO 31-3: *Veličiny a jednotky. Část 3: Mechanika*. ČNI, Praha 1994.
8. ČSN ISO 31-4: *Veličiny a jednotky. Část 4: Teplo*. ČNI, Praha 1994.
9. ČSN ISO 31-5: *Veličiny a jednotky. Část 5: Elektřina a magnetismus*. ČNI, Praha 1995.
10. ČSN ISO 31-6: *Veličiny a jednotky. Část 6: Světlo a příbuzná elektromagnetická záření*. ČNI, Praha 1995.
11. ČSN ISO 31-7: *Veličiny a jednotky. Část 7: Akustika*. ČNI, Praha 1995.
12. ČSN ISO 31-8: *Veličiny a jednotky. Část 8: Fyzikální chemie a molekulová fyzika*. ČNI, Praha 1996.
13. ČSN ISO 31-9: *Veličiny a jednotky. Část 9: Atomová a jaderná fyzika*. ČNI, Praha 1996.
14. ČSN ISO 31-10: *Veličiny a jednotky. Část 10: Jaderné reakce a ionizující záření*. ČNI, Praha 1996.
15. ČSN ISO 31-11: *Veličiny a jednotky. Část 11: Matematické znaky a značky používané ve fyzikálních vědách a v technice*. ČNI, Praha 1999.
16. ČSN ISO 31-12: *Veličiny a jednotky. Část 12: Podobnostní čísla*. ČNI, Praha 1998.
17. ČSN ISO 31-13: *Veličiny a jednotky. Část 13: Fyzika*

Příloha 1 NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE

Chem. Listy 99, 250 – 257 (2005)

Nomenklatura a terminologie

- pevných látek*. ČNI, Praha 1997.
18. ČSN 01 1300: *Zákonné měrové jednotky*. ÚNM, Praha 1976.
 19. Klikorka J., Hanzlík J., (Ed.): *Názvosloví anorganické chemie*. Pravidla k roku 1985, vypracováno českou komisí pro názvosloví anorganické chemie. Academia, Praha 1987.
 20. Bláha K., Ferles M., Staněk J. a kol.: *Nomenklatura organické chemie*. Academia, Praha 1985.
 21. *Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC*. Academia, Praha 2000.
 22. Duchoň J., Kahovec J., Kotyk A., Oliva K.: Chem. Listy 98, 943 (2004).

**Příloha 2 MEZNÍ PŘÍPUSTNÉ KONCENTRACE NĚKTERÝCH
TĚKAVÝCH SLOUČENIN V PRACOVNÍM OVZDUŠÍ
(NPK)**

Sloučenina	NPK / ppm	Sloučenina	NPK / ppm
Aceton	750	Fosgen	0,1
Acetonitril (ACN)	40	<i>n</i> -Hexan	50
Amoniak	25	Hydrazin	0,1
Benzen	10	Chlor	0,5
Benzoylchlorid	0,5	Chlorbenzen	10
Benzylchlorid	1	Chlorethan	1000
Brom	0,1	Chlorid fosforitý	0,2
Bromethan	5	Chlorid uhličitý	5
Brommethan	5	Chloroform	10
Bromovodík (bezv.)	3	Chlorovodík (bezv.)	5
Buta-1,3-dien	2	Jod	0,1
Butan-2-ol	100	Jodmethan	5
<i>n</i> -Butylamin	5	Kyanovodík	4,7
Cyklohexan	300	Kyselina dusičná	2
Cyklohexen	300	Kyselina octová	10
Cyklopentadien	75	Kyselina octová anhydrid	5
Ethan-1,2-diamin	10	Mesitylen(1,3,5-trimethylbenzen)	25
Diethylamin	5	Methanol	200
Diethylether	400	Nitrobenzen	1
<i>o</i> -Dichlorbenzen	25	Nitromethan	20
<i>p</i> -Dichlorbenzen	10	Oxid dusičitý	3
Dichlordisulfan	1	Oxid dusnatý	25
1,2-Dichlorethan	10	Oxid siřičitý	2
Dichlormethan	50	Oxid uhelnatý	25
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DMF)	10	Pentakarbonyl železa	0,1
Dimethyl-sulfát	0,1	Peroxid vodíku (90%)	1
1,4-Dioxan	25	Pyridin	5
Ethanol	1000	Rtuť	0,02
Ethyl-acetát	400	Selenovodík	0,05
Ethylamin	5	Sirouhlík	10
Fenol	5	Tetrahydrofuran (THF)	200
Fluorid sírový	1000	Toluen	50
Fluorovodík (bezv.)	3	Triethylamin	1
Formaldehyd	0,3	<i>p</i> -Xylen	100
Fosfan	0,3		

Příloha 3 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI BĚŽNÝCH ROZPOUŠTĚDEL

Rozpouštědlo	t. t. / °C	t. v. / °C	ρ / g cm ⁻³	ϵ	t_c / °C	p_c / MPa	p / Torr (25°C)
Aceton	-95,4	56,2	0,79	20,7	235,5	7,700	222
Acetonitril	-45,7	81,6	0,78	36,2	272	4,85	96
Benzen	75,5	80,1	0,87	2,27	289	4,898	95
Cyklohexan	6,8	80,7	0,77	2,02	280,3	4,07	98
Diethylether	-116	34,5	0,78	4,34	194	3,638	534
Diglym	-64	162	0,94	7,2	-	-	3
1,2-Dichlorethan	-35	83,5	1,25	10,4	288	5,4	79
Dichlormethan	-95	40	1,32	8,9	237	6,10	435
1,2-Dimethoxyethan	-69	83	0,85	7,3	263	3,87	65
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	-60,4	153	0,94	36,7	376	-	2,7
1,4-Dioxan	11,8	102	1,03	2,21	314	5,21	39
Dimethylsulfoxid	18,4	189	1,10	49,0	-	-	0,4 (20 °C)
Ethanol	-114	78,3	0,79	24,3	240,9	6,132	60
Ethyl-acetát	-83,6	77,1	0,89	6,02	250	3,882	76 (20 °C)
Hexamethylfosfortriamid	7,2	235	1,03	30	-	-	0,07
<i>n</i> -Hexan	-95	69	0,66	1,89	235	3,010	151
Chlorid uhličitý	-23	76,5	1,58	2,23	283	4,516	113
Chloroform	-63,5	61,7	1,48	4,81	263	5,47	195
Kyselina octová	16,6	118	1,04	6,15	320	5,786	15
Methanol	-97,5	64,5	0,79	32,6	239,4	8,08	125
2-Methylbutan	-159,9	27,9	0,62	1,84	187,8	3,29	512
Nitrobenzen	5,8	211	1,20	34,8	-	-	0,3
Nitromethan	-28,5	101	1,13	38,6	315	5,87	37
<i>n</i> -Pentan	-130	36,1	0,62	1,84	197	3,364	512
Propan-1-ol	-126	97	0,80	20,1	291	5,168	21
Propan-2-ol	-88,5	82,6	0,78	18,3	235	4,762	45
Pyridin	-42	116	0,98	12,3	347	5,67	20
Sirouhlík	-111,5	46,2	1,26	2,64	279	7,90	362
Tetrahydrofuran	-108,4	66	0,89	7,6	26,8	5,19	163
Tetramethylensulfon	27,5	285r	1,26	44	-	-	14,5 (150 °C)
Toluen	-95	111	0,86	2,38	318,6	4,104	28
Trichlorfluormethan	-110,5	23,8	1,49	2,0	198,1	4,41	664 (20 °C)
Voda	0	100	1,00	78,4	374	22,06	24

t_c = kritická teplota, p_c = kritický tlak, ρ = hustota, ϵ = dielektrická konstanta.

r - rozklad

Uvedená data platí pro $t = 25$ °C a $p = 101,325$ kPa, není-li uvedeno jinak.

Příloha 4A VZÁJEMNÁ MÍŠITELNOST ROZPOUŠTĚDEL

Rozpouštědlo	Míšitelné s rozpouštědly
Aceton	Benzen, chlorid uhličitý, chloroform, ethanol, ethyl-acetát, acetonitril, <i>n</i> -alkany, voda
Acetonitril (ACN)	Benzen, dichlormethan, 1,4-dioxan, ethanol, ethyl-acetát, chlorid uhličitý, diethylether, methanol, propan-2-ol, THF, toluen
Benzen	Aceton, acetonitril, cyklohexan, ethanol, chlorid uhličitý, chloroform, <i>n</i> -alkany, pyridin, dichlormethan, 1,4-dioxan, ethyl-acetát, methanol, THF
Cyklohexan	Aceton, benzen, diethylether, ethanol, chlorid uhličitý, 1,4-dioxan, dichlormethan, ethyl-acetát, propan-2-ol, THF, chloroform, toluen
Diethylether	Aceton, acetonitril, cyklohexan, ethanol, methanol, <i>n</i> -alkany, propan-2-ol, THF, toluen
1,2-Dichlorethan	Aceton, benzen, diethylether, dichlormethan, 1,4-dioxan, ethanol, methanol, DMF, DMSO, THF, toluen
Dichlormethan	Aceton, ACN, benzen, cyklohexan, 1,4-dioxan, DMF, DMSO, ethanol, ethyl-acetát, methanol, <i>n</i> -alkany, chlorid uhličitý, chloroform, THF, toluen
<i>N,N</i>-Dimethylformamid (DMF)	Benzen, diethylether, ethanol, dichlormethan, 1,4-dioxan, chloroform, THF, toluen, voda
Dimethylsulfoxid (DMSO)	Aceton, ACN, benzen, ethanol, chloroform, dichlormethan, THF, toluen, voda
1,4-Dioxan	Aceton, ACN, benzen, diethylether, ethanol, chlorid uhličitý, chloroform, <i>n</i> -alkany, methanol, pyridin, THF, toluen, voda
Ethanol	Se všemi uvedenými rozpouštědly
Ethyl-acetát	Se všemi uvedenými rozpouštědly s výjimkou vody
<i>n</i>-Hexan	Aceton, benzen, cyklohexan, diethylether, 1,4-dioxan, ethanol, chloroform, THF, toluen
Chlorid uhličitý	Se všemi uvedenými rozpouštědly s výjimkou vody.
Chloroform	Aceton, ACN, benzen, 1,4-dioxan, diethylether, DMF, DMSO, ethanol, ethyl-acetát, <i>n</i> -alkany, kyselina octová, methanol, pyridin
Kyselina octová	ACN, <i>n</i> -alkany, ethanol, ethyl-acetát, chloroform, methanol, voda
Methanol	Aceton, ACN, alkoholy, 1,4-dioxan, diethylether, chloroform, toluen, voda
<i>n</i>-Pentan	Aceton, <i>n</i> -alkany, diethylether, dichlormethan, ethanol, chlorid uhličitý, chloroform
Propan-1-ol	Se všemi uvedenými rozpouštědly.
Propan-2-ol	Se všemi uvedenými rozpouštědly.
Pyridin	Aceton, <i>n</i> -alkany, benzen, 1,4-dioxan, chloroform, toluen, voda
Sírouhlík	<i>n</i> -Alkany, benzen, bezvodý methanol, diethylether, ethanol, chloroform
Tetrahydrofuran (THF)	Se všemi uvedenými rozpouštědly.
Tetramethylsulfon	Aceton, ACN, benzen, 1,4-dioxan, ethyl-acetát, chlorid uhličitý, pyridin, toluen, voda
Toluen	Se všemi uvedenými rozpouštědly s výjimkou vody
Voda	Aceton, ACN, 1,4-dioxan, DMF, DMSO, ethanol, kyselina octová, methanol, pyridin, tetramethylsulfon, THF

Příloha 4B VZÁJEMNÁ (NE)MÍŠITELNOST ROZPOUŠTĚDEL

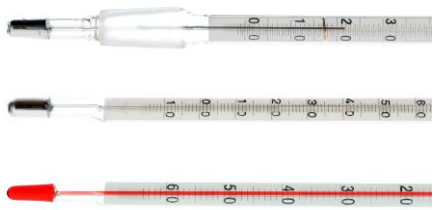
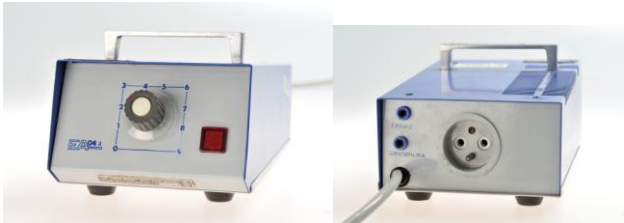


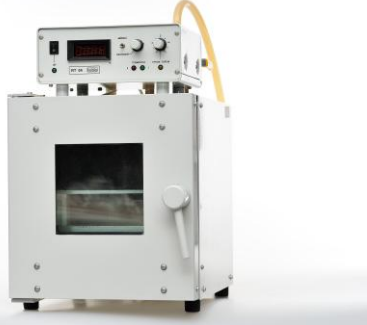



Rozpouštědlo	Nemísitelná nebo jen velmi omezeně mísitelná rozpouštědla
Acetonitril (ACN)	Cyklohexan, <i>n</i> -alkany
<i>n</i>-Alkany	ACN, DMF, DMSO, formamid, methanol, voda (<0,001 %)
Cyklohexan	ACN, DMF, DMSO, methanol, voda (0,01 %)
Diethylether	DMSO, ethylenglykol, voda (6,89 %)
<i>N,N</i>-Dimethylformamid (DMF)	<i>n</i> -Alkany, cyklohexan, xylén
Dimethylsulfoxid (DMSO)	<i>n</i> -Alkany, cyklohexan, diethylether, xylén
Chlorid uhličitý	Formamid, ethylenglykol, voda (0,08 %)
Methanol	<i>n</i> -Alkany, cyklohexan, sirouhlík
Tetramethylsulfon	<i>n</i> -Alkany, cyklohexan, sirouhlík
Voda	Benzen (0,18 %), 1,2-dichlorethan (0,81 %), dichlormethan (1,6 %), ethyl-acetát (8,7 %), chloroform (0,81 %), toluen (0,05 %)

Poznámka: V případě vody je v závorce udána koncentrace nasyceného vodného roztoku uvedeného rozpouštědla při 20 °C.

Příloha ke kapitole 5: ZÁKLADNÍ OPERACE V LABORATOŘI

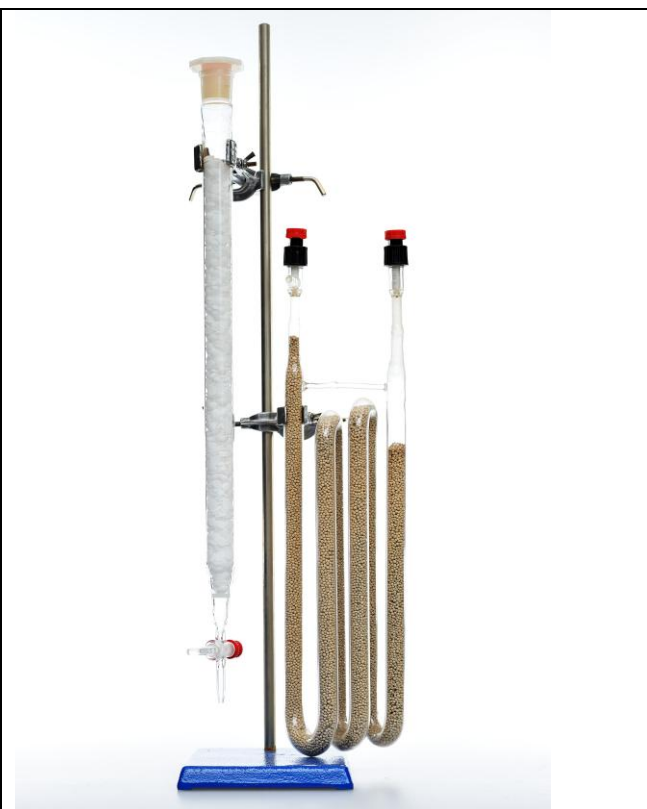
	
<p>5-1 Termostat</p>	<p>5-2 Topné hnízdo</p>
	
<p>5-3 Magnetická míchačka</p>	<p>5-4 Horkovzdušná pistole</p>
	
<p>5-5 Trubková pec</p>	<p>5-6 Kelímková pec</p>
	
<p>5-7 Laboratorní pec</p>	<p>5-8 Muflová pec</p>

Příloha ke kapitole 5: ZÁKLADNÍ OPERACE V LABORATOŘI

	
<p>5-9 Teploměry (rtuťový se zábrusem – rtuťový- lihový)</p>	<p>5-10 Tyristorový regulátor</p>
	
<p>5-11 Aparatura s Vertexem</p>	<p>5-12 Digitální teploměr s termočlánkem</p>
	
<p>5-13 Vakuová sušárna</p>	<p>5-14 Sušárna</p>
	
<p>5-15 Dewarova nádoba o objemu 32 l</p>	<p>5-16 Dewarova nádoba chlazená kapalným dusíkem s vymrazovačkou</p>



5-17 KPG míchadlo



5-18 Sušící aparatura s KOH (vlevo) a molekulovým sítem (vpravo)









5-19 Tlaková láhev s redukčním ventilem



5-20 Kippův přístroj

Příloha ke kapitole 6: ZÁKLADNÍ LABORATORNÍ TECHNIKY

 <p>A white laboratory centrifuge with a transparent lid and a control panel on the front. The lid is open, revealing the rotor and sample tubes. The brand name 'Combi-Spin' and model 'FVL 2400V' are visible on the front.</p>	 <p>A glass vacuum evaporator setup. It features a round-bottom flask on a magnetic stirrer, connected to a vertical condenser and a side arm leading to a vacuum flask. The setup is mounted on a metal stand.</p>
<p>6-1 Laboratorní centrifuga</p>	<p>6-2 Vakuová odparka</p>
 <p>A simple distillation apparatus consisting of a round-bottom flask on a magnetic stirrer, a vertical condenser, and a receiving flask. The setup is supported by a metal stand.</p>	 <p>A distillation apparatus for reduced pressure. It includes a round-bottom flask on a magnetic stirrer, a vertical condenser, and a receiving flask, all connected to a vacuum flask. The setup is supported by a metal stand.</p>
<p>6-3 Aparatura pro prostou destilaci z olejové lázně</p>	<p>6-5 Aparatura pro destilaci za sníženého tlaku</p>
 <p>A distillation column setup for rectification. It features a round-bottom flask on a magnetic stirrer, a vertical distillation column with a reboiler, and a condenser. The setup is supported by a metal stand.</p>	 <p>A Soxhlet extractor setup. It consists of a round-bottom flask on a magnetic stirrer, a vertical Soxhlet extractor, and a condenser. The setup is supported by a metal stand.</p>
<p>6-4 Destilace na koloně - rektifikace</p>	<p>6-6 Soxhletův extraktor</p>

Příloha ke kapitole 7 IDENTIFIKACE LÁTEK



7-1 Boětiův bodotávek



7-2 Abbého refraktometr








7-3 Plynový chromatograf

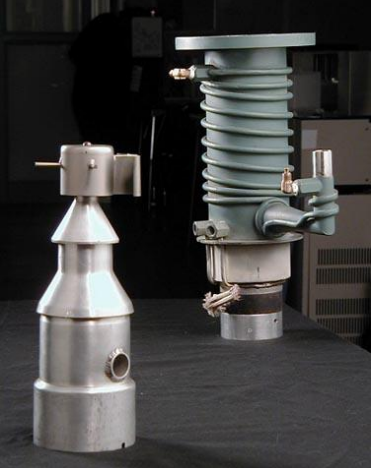







7-4 Kapalinový chromatograf (HPLC)








Příloha ke kapitole 8 VAKUUM V CHEMICKÉ LABORATOŘI

	
<p>8-1a Vodní vývěva skleněná</p>	<p>8-1b Vodní vývěva polypropylenová</p>
	
<p>8-2a Čerpací jednotka Vaccubrand PC 2004 VARIO s 3-stupňovou membránovou vývěvou a regulací vakua. Č. r. = $3,5 \text{ m}^3 \text{ hod}^{-1}$, m. v. = 1,5 Torr</p>	<p>8-2b Čerpací jednotka KNF Neuberger Laboxact SEM 840 s 2-stupňovou membránovou vývěvou a regulací vakua. Č. r. = $1,9 \text{ m}^3 \text{ hod}^{-1}$, m. v. = 6 Torr</p>
 <p>a)</p> <p>b)</p>	 <p>c)</p>
<p>8-3a,b 2-stupňové rotační olejové vývěvy (a) Vaccubrand RZ 2,5: Č. r. $2,3 \text{ m}^3 \text{ hod}^{-1}$, m. v. nekondenzovatelných plynů $3 \cdot 10^{-4}$ Torr (b) LAVAT VRO 04/21. Č. r. $4 \text{ m}^3 \text{ hod}^{-1}$, m. v. nekondenzovatelných plynů $7,5 \cdot 10^{-5}$ Torr</p>	<p>8-3c Čerpací jednotka Vaccubrand PC 3 s rotační olejovou vývěvou RZ 2,5, vymrazovačkou a filtrem olejové mlhy (c)</p>





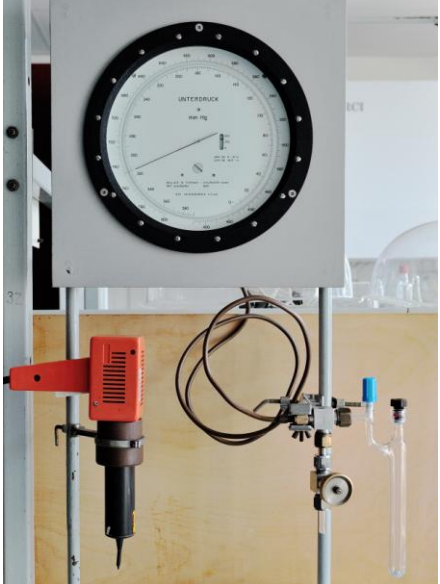
Příloha ke kapitole 8 VAKUUM V CHEMICKÉ LABORATOŘI

	
<p>8-4a Kovová olejová difuzní vývěva s vodním chlazením. Vlevo vnitřní část se štěrbinovými tryskami a výstupním otvorem pro čerpaný plyn.</p>	<p>8-4b Difuzní vývěva LAVAT Difblok DB 63P s vodou chlazeným lapačem olejových par a ventily na vstupu i předvakuovém výstupu. Č. r. = $110 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, m. t. $\cdot 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$ pro nekondenzovatelné plyny</p>
	
<p>8-4c Čerpací jednotka Vaccubrand HP 40 B2 tvořená 2-stupňovou rotační olejovou a difuzní vývěvou. Č. r. $22 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, m. v. = $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$ pro nekondenzovatelné plyny</p>	<p>8-5a Turbomolekulární vývěva Pfeifer HiPace 80. Č. r. pro N_2 $67 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, m.t. = $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$</p>
	
<p>8-5b Pohled na vnitřní konstrukci turbomolekulární vývěvy s rotorem a statorem</p>	<p>8-5c Čerpací jednotka Pfeifer HiCube Eco tvořená membránovou a turbomolekulární vývěvou. Č. r. pro N_2 $67 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, m.t. = $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$</p>

Příloha ke kapitole 8 VAKUUM V CHEMICKÉ LABORATOŘI

	
<p>8-6 Otevřený rtuťový U-manometr s měřícím rozsahem 800 – 0 Torr. Vpravo je patrná trubice rtuťového barometru.</p>	<p>8-7 Uzavřený zkrácený rtuťový U-manometr s posuvnou stupnicí a měřícím rozsahem 0 – 200 Torr</p>
	
<p>8-8 Otočný Mcleodův kompresní rtuťový manometr (bez rtuťové náplně)</p>	<p>8-9a Manovakuometr s měřicí trubicí typu Bourdon s anglosaskou stupnicí v inchHg a PSI (pounds per inch²)</p>
	 
<p>8-9b Vysoce přesný absolutní vakuometr s čidlem aneroidového typu: rozsah 800-0 Torr, rozlišení 0,2 Torr, přesnost 0,066 % stupnice</p>	<p>8-9c Manovakuometr s trubicí typu Bourdon chráněnou kovovou membránou (obrázek vpravo)</p>

Příloha ke kapitole 8 VAKUUM V CHEMICKÉ LABORATOŘI

	
<p>8-10 Absolutní digitální manometr: rozsah 760 – 0 Torr, rozlišení 1 Torr, přesnost $\pm 0,25$ % stupnice ± 1 číslice</p>	<p>8-11 Membránové kapacitní čidlo MKS Baratron</p>
	
<p>8-12 Digitální vakuometr Vaccubrand DCP 3000 s čidlem Pirani. Měřicí rozsah $7,5 \cdot 10^2$ – $7,5 \cdot 10^{-4}$ Torr, rozlišení 10 % zobrazené dekády, přesnost ± 15 % zobrazené hodnoty</p>	
	<p>8-14 Typický vzhled indukovaného výboje ve vzduchu o tlaku cca 0,1 Torr.</p>

Vysvětlivky: Č.r. = čerpací rychlost, m.v.= mezní vakuum, m.t.= mezní tlak



9-1 Rukavicový suchý box vybavený velkou i malou přestupní komorou



9-2 Rozvod inertní plyn/vakuum pro techniku Schlenkových nádobek.







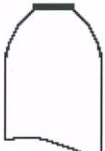

















9-3 Skleněná vakuová linka se sklo-teflonovými ventily. V levé části jsou patrné připojená Schlenkova nádobka s červeným septem a ampule obsahující tmavou kapalinu.



9-4 Malá vakuová linka zkonstruovaná z trubek, fitinků a ventilů z nerez oceli a skleněných ampulí. Tlak umožňuje měřit kapacitní membránový vakuometr v rozsahu 0,1 – 800 Torr.

Přehled barevného značení čistých plynů a směsí

Přehled stávajícího a nového barevného značení čistých plynů a směsí pro průmyslové účely

staré značení	nové značení	staré značení	nové značení
 modrá	 bílá modrá (šedá)	 šedá šedá (černá)	 jasně zelená šedá (jasně zelená)
Kyslík		Xenon, Krypton, Neon	
 bílá	 kaštanová kaštanová (bílá, šedá)	 červená	 červená červená
Acetylen		Vodík	
 hnědá	 tmavě zelená hnědá (šedá, tmavě zelená)	 červená	 červená šedá
Argon		Formovací plyn (N₂/H₂)	
 zelená	 černá zelená (šedá)	 šedá	 jasně zelená šedá
Dusík		Směs argon/CO₂	
 černá	 šedá šedá	 šedá	 jasně zelená šedá
Oxid uhličitý		Stlačený vzduch	
 hnědá	 hnědá (jasně zelená) hnědá (šedá)		
Helium			

Poznámka:
Válcová část láhve může být označena různými barvami, z nichž jedna je zde zobrazena barevně a ostatní jsou uvedeny v závorce.

© oliver

Laboratorní technika
Příručka pro začínajícího chemika

**Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc., RNDr. Miloš Černík, CSc.,
RNDr. Slávka Janků, Ph.D., Mgr. Jaromír Literák, Ph.D.**

Vydala Masarykova univerzita roku 2012
1. vydání, 2012 Náklad 300 výtisků
Tisk OPTYS, spol. s r.o., U Sušárny 301,
747 56 Dolní Životice

ISBN 978-80-210-5820-0