

MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ
fakulta přírodovědecká

Výběr ze skript

LABORATORNÍ TECHNIKA

KOLEKTIV

Brno 2005

Úvod

Tato část starší verze skript pro výuku laboratorní techniky slouží k pochopení principů jednotlivých úloh a seznámení se základními laboratorními pomůckami.

Na nové verzi se pracuje, hotova bude do konce r. 2010.

MANIPULACE S CHEMIKÁLIEMI

S chemikáliemi zacházíme tak, jak je uvedeno obecně v laboratorním řádu, přičemž máme na paměti to, že každá chemická látka vyžaduje specifický přístup, který se opírá především o znalost vlastností chemických látek. Hlavní zásadou manipulace z chemickými látkami, zvláště pak těmi, které jsou označeny jako nebezpečné, je **chránit zdraví své, zdraví svých spolupracovníků a chránit životní prostředí**. Při manipulaci s chemickými látkami je třeba se řídit výstražnými symboly, R-větami (charakterizují specifickou rizikovitost látky) a S-větami (stručně uvádějí pokyny pro zacházení s chemickými látkami). Výstražné symboly, R- a S-věty bývají uvedeny na štítku, přičemž v každé větší laboratoři by měl také být dostupný seznam všech těchto symbolů a jejich význam. Podrobnější informace o nebezpečných vlastnostech látek lze nalézt dále v jejich bezpečnostních listech (dále jen BL, musí být uvedeny v češtině), případně v odborné literatuře.

Každé komerční balení chemikálie musí být řádně označeno štítkem. Forma štítku se může poněkud lišit podle výrobce. Pokud si vytváříme náhradní balení chemikálie, je třeba tento štítek vytvořit tak, aby splňoval pravidla daná legislativou.

Štítek obsahuje několik informací. Nejdůležitější informací je název chemikálie. Ten bývá uveden v jazyku té země, odkud daná chemikálie pochází, doplněném většinou o název latinský. Dále je na štítku uveden výrobce chemikálie, chemický vzorec látky, její čistota (viz výše), pokyny popisující rizika a manipulaci s chemikálií v podobě R- a S- vět, výstražné symboly. Na štítku mohou být uvedeny případně další doplňující údaje (molární hmotnost, původ látky, obsah nečistot, atd).

ČISTOTA CHEMIKÁLIÍ

Většina chemikálií látek pro nejrůznější druhy reakcí je průmyslově vyráběna. Tyto chemikálie dodávané jsou výrobcem opatřeny štítky, na nichž je uvedena řada informací o obsahu komerčního balení látky, především název látky, její čistota. Čistota chemikálie je rozhodující pro její plánované chemické použití.

Podle čistoty chemikálie dělíme na:

čisté chemikálie	a) chemicky čisté (ch. č.; purissimum speciale) b) pro analýzu (p. a.; pro analysi) c) čisté (č.; purum)
technické chemikálie	a) čištěné (depuratum) b) technické (technicum) c) surový (crudum)

Připravují se též chemikálie s čistotou požadovanou pro speciální účely (pro UV spektroskopii, pro chromatografii apod.).

Požadavky na čistotu chemikálií pro farmaceutický průmysl jsou uvedeny ve specializovaných předpisech (Český lékopis).

PŘECHOVÁVÁNÍ CHEMIKÁLIÍ

- Chemikálie musí být uloženy v dobře uzavřených nádobách z vhodného materiálu, většinou skla, a označeny, nejlépe normalizovaným štítkem. Není-li nádoba zřetelně a jednoznačně popsána, je nutné její obsah kvalifikovaně zlikvidovat.
- Látky, které reagují se sklem, se musí uchovávat v nádobách z plastických hmot nebo kovu.
- Sloučeniny, které se světlem rozkládají, je nutno skladovat v nádobách z neprůhledného materiálu nebo tmavého skla.
- Alkalické kovy musí být přechovávány pod vrstvou vysokovroucího nereaktivního rozpouštědla jako je petrolej, parafinový olej apod.
- Bílý fosfor se ukládá pod ochrannou vrstvou vody. Případný úbytek kapaliny je třeba nahradit.
- Látky, jejichž případným smícháním může dojít k nebezpečné reakci, musí být ukládány odděleně (oxidační činidla - hořlaviny).
- Pokud je některá z chemikálií zároveň jedem, hořlavinou i látkou explozivní, musí být uchovávána podle předpisů platných jak pro jedy, tak i pro hořlaviny nebo látky explozivní.
- Nádoby s agresivními látkami nesmějí být přechovávány ve větší výšce nad zemí (podlahou) než 165 cm.

Podle nebezpečnosti rozdělujeme chemické látky do několika skupin na látky:

E



• **výbušné (E)**, které mohou exotermně reagovat i bez přístupu kyslíku za rychlého vývinu plynu nebo u nich dochází při definovaných zkušebních podmínkách k detonaci a prudkému shoření, nebo které při zahřátí vybuchují, jsou-li umístěny v částečně uzavřené nádobě

O



• **oxidující (O)**, které při styku s jinými látkami, zejména hořlavými, vyvolávají vysoce exotermní reakci

F+



• **extrémně hořlavé (F+)**, které v kapalném stavu mají bod vzplanutí nižší než 0°C a bod varu nižší než 35°C nebo které v plynném stavu jsou vznětlivé při styku se vzduchem za normální (pokojové) teploty a normálního (atmosférického) tlaku a bez přívodu energie

F



• **vysoce hořlavé (F)**, které:

–se mohou samovolně zahřívát a poté vznítit při styku se vzduchem za normální (pokojové) teploty a normálního (atmosférického) tlaku a bez přívodu energie

–se mohou v pevném stavu snadno vznítit po krátkém styku se zápalným zdrojem a po odstranění zápalného zdroje dále hoří nebo doutnají

– mají v kapalném stavu bod vzplanutí nižší než 21°C a nejsou extrémně hořlavé

– při styku s vodou nebo s vlhkým vzduchem uvolňují vysoce hořlavé plyny v množství nejméně 1 $\text{litr} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

T+



• **vysoce toxické (T+)**, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí do kůže mohou i ve velmi malém množství způsobit akutní nebo chronické poškození zdraví nebo smrt

T



• **toxické (T)**, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí do kůže mohou i v malém množství způsobit akutní nebo chronické poškození zdraví nebo smrt

Xi



• **dráždivé (Xi)**, které nemají vlastnosti žiravin, ale při přímém dlouhodobém nebo opakovaném styku s kůží nebo sliznicí mohou vyvolat zánět

C



• **žiravé (C)**, které při styku s živou tkání mohou způsobit její zničení

Xn



- **hořlavé (Xn)**, které mají bod vzplanutí v rozmezí od 21°C do 55 °C
- **zdraví škodlivé (Xn)**, které po vdechnutí nebo proniknutí do kůže mohou způsobit akutní nebo chronické poškození zdraví nebo smrt
- **senzibilizující (Xn)**, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží mohou vyvolat přecitlivělost tak, že po další expozici vznikají charakteristické příznaky
- **karcinogenní (Xn)**, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží mohou vyvolat nebo zvýšit četnost výskytu rakoviny
- **mutagenní (Xn)**, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží mohou vyvolat nebo zvýšit četnost výskytu genetických poškození
- **toxické pro reprodukci (Xn)**, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží mohou vyvolat nebo zvýšit četnost výskytu nedědičných poškození potomků, poškození reprodukčních funkcí nebo schopností reprodukce muže nebo ženy

N



• **nebezpečné pro životní prostředí (N)**, které po proniknutí do životního prostředí představují nebo mohou představovat okamžité nebo opožděné nebezpečí

TOXICITA CHEMIKÁLIÍ

Toxicita¹ (toxikón = jed): Za jedy jsou považovány všechny látky, které mají výrazný škodlivý účinek na organismus již v malých dávkách. **Toxikologie** je věda o jedech, zabývající se nežádoucími biologickými vlastnostmi látek. Za jejího zakladatele je považován Paracelsus, středověký lékař. **Ekotoxikologie** je vědní obor, který zkoumá působení chemických látek v životním prostředí.

Jedy můžeme posuzovat (porovnávat) podle následujících vlastností:

fyzikální - vzhled, pach, hustota, barva, apod.

chemické - způsob projevu, do jakých reakcí vstupují, reaktivita, apod.

biologické - sledování biologických účinků, které mohou být:

- | | |
|-----------------|--|
| žádoucí - | snaha o jejich využití k rozvoji a podpoře organismu, |
| nežádoucí - | snaha o jejich vyloučení, zpravidla se jedná o účinky toxické, a to: |
| <i>akutní</i> - | projeví se ihned po požití, |
| <i>pozdní</i> - | projevují se následně po nějakém čase, látka se zpravidla do organismu dostává postupně, opakovaně, odtud možnost tzv. chronických účinků (alergie). Alergií se rozumí nepřiměřeně silná reakce organismu na nějakou škodlivou látku. Jsou zcela individuální. |

Míra toxicity chemikálie se uvádí v tzv. **letální dávce** – LD (dosis letalis). Např. LD₅₀ je takové množství látky v gramech či miligramech, které způsobí úhynutí 50 % zasažených organismů. Toxikologické informace jsou uvedeny v BL, které distribuující firma dodává společně s látkou.

Důležité speciální účinky chemikálií:

- karcinogenní účinky - je problém je dokázat, sleduje se vznik konkrétního nádoru
- mutagenní účinky - látky vyvolávají změny v bílkovinných řetězcích s genetickými informacemi
- teratogenní účinky - zasahují do vývoje embrya (dochází k poškození plodu)
- strumigenní účinky – způsobují onemocnění štítné žlázy, ovlivňují distribuci jodu do štítné žlázy.

ZÁKLADNÍ INFORMACE O NĚKTERÝCH SKUPINÁCH CHEMIKÁLIÍ A PRÁCI S NIMI

Rozpouštědla

Z hlediska bezpečnosti práce je můžeme rozdělit rozpouštědla na **hořlaviny** a **látky nehořlavé**. Hořlaviny mají zpravidla již při laboratorní teplotě velkou tenzi par, a proto se vzduchem tvoří výbušné směsi. Směs par se vzduchem je explozivní pouze v určitém rozmezí koncentrací páry ve směsi se vzduchem (informace o složení vbušných smesí najdeme v BL příslušné látky). Páry hořlavin jsou obvykle těžší než vzduch, a proto se udržují při zemi a při přelévání hořlavin může dojít k jejich zapálení od plamene kahanu. Z tohoto důvodu je nutné všechny zdroje otevřeného plamene při manipulaci s hořlavinami uzavřít. Podle stupně nebezpečnosti (teploty vzplanutí) dělíme hořlaviny do čtyř tříd:

Třída hořlavosti	Teplota vzplanutí/ °C	Příklady
I.	do 21	aceton, ether, sirouhlík, methanol, ethanol, benzín, benzen, toluen, tetrahydrofuran, dioxan
II.	21 - 55	butanol
III.	55 - 100	anilín
IV.	100 - 250	vyšší alkoholy

Hořlaviny nikdy nezahříváme přímým plamenem, ale např. na vodní nebo olejové lázni, topným hnízdem, elektrickým vařičem, apod. Zbytky hořlavin nevyléváme nikdy do výlevek, ale do nádob k tomu určených. Láhve s hořlavinami se plní pouze do 3/4 objemu. Při přenášení je nikdy nedržíme za hrdlo. Skladování hořlavin I. a II. třídy ve skleněných, nebo jiných roztbitelných obalech o obsahu nad 5 litrů není v laboratoři dovoleno. Při práci s hořlavinami musíme mít povědomost o umístění vhodných hasicích prostředků.

Kyseliny a zásady

Silné minerální kyseliny a louhy jsou látky silně leptající. Již malé kapičky vznikající při neopatrném přelévání apod. způsobují na pokožce popáleniny a vážně poškozuji oči. Kyseliny a zásady přeléváme vždy za použití nálevky a láhev držíme tak, abychom nepoškodili její označení. Základní zásady práce s roztoky kyselin a louhů jsou:

- Ředění provádíme nejlépe na podložní míse v digestoři. Kyseliny a louhy přeléváme vždy za použití nálevky a lahev držíme tak (nejlépe štítkem nahoru), abychom nepoškodili její označení. Při nalévání používáme vždy ochranné rukavice, případně ochranný štít.
- Při ředění kyselin naléváme vždy kyselinu do vody, rovněž tuhý lough vždy sypeme do vody (nikdy ne opačně). Roztokem vždy mícháme, aby nedošlo k lokálnímu přehřátí a případnému vystříknutí roztoku. Rozlité kyseliny nebo zásady splachujeme vodou, případně je neutralizujeme.
- Dojde-li k potřísnění pokožky kyselinou nebo zásadou, zasažené místo ihned oplachujeme silným proudem vody, neutralizaci provádíme u kyselin 2 % roztokem hydrogenuhličitanu sodného, popř. boraxu a u zásad 1 % roztokem kyseliny octové, popř. borité. Neutralizační roztoky bývají v laboratoři zpravidla k dispozici.
- Při vstříknutí kyseliny či zásady do očí je třeba je ihned vyplachovat velkým množstvím vody, nejlépe pomocí oční sprchy. Žádnou **neutralizaci neprovádíme**, na oči přiložíme sterilní hydrofilní mul, zavážeme a postiženého v každém případě dopravíme k lékaři.

- Při nechtěném polknutí roztoku kyseliny (nemělo by k tomu dojít, pokud používáme bezpečný způsob pipetování) je nejlépe vypít suspenzi oxidu hořečnatého ve studené vodě. Při požití zásady dáváme postiženému vypít větší množství 1% roztoku kyseliny octové nebo větší množství ochlazené zředěné citronové šťávy. **Zvracení zásadně nevyvoláváme.** Postižený musí být co nejdříve dopraven k lékaři.
- Kyselinami či louhy potřísněný oděv musí být co nejrychleji odstraněn.

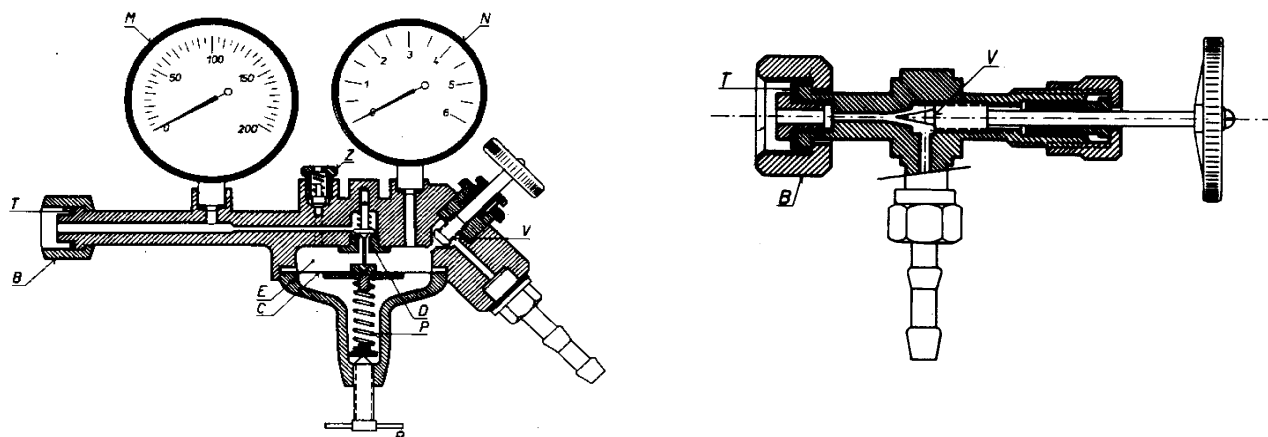
Plyny

- Technické plyny se dodávají stlačené nebo zkapalněné v ocelových tlakových lahvích. Při dopravě je nutno chránit ocelové lahve s plyny před nárazem (velké lahve přenášejí vždy dvě osoby). Ventily musí být přitom dobře uzavřeny a opatřeny ochrannými kloboučky. Lahve jakýmkoli způsobem poškozené (např. s netěsnícími ventily) musí být ihned vyřazeny z provozu.
- Na pracovišti, t.j. v laboratoři, musí být lahve zajištěny proti pádu řetízky, které jsou připevněny na pevně zabudovaném zařízení (digestoř a pod.). Tlakové lahve nesmějí být umístěny v blízkosti tepelných zdrojů. Laboratoře, ve kterých se tlakové lahve používají, musí být na dveřích z chodby viditelně označeny tabulkou s udáním použitého plynu. Tlakové lahve obsahující plyny těžší než vzduch nesmějí být skladovány v prostorách pod úrovní terénu (sklepy).
- Dojde-li k požáru je třeba z hořícího pracoviště nejprve odstranit ocelové lahve s plyny.
- Lahve jsou podle druhu plynu, který obsahují, označovány ve své horní části barevným pruhem. Nátěr je prováděn trvanlivým lakem. Lahve na elektrolytický vodík se kromě barevného pruhu označují velkými písmeny "EL". U některých hořlavých a jedovatých plynů jsou na lahvi pruhy dva. Ventily na lahvích s hořlavými plyny mají vždy levý závit. Následující tabulka uvádí přehled nejpoužívanějších plynů a jejich označení.

PLYN	STARÉ ZNAČENÍ	NOVÉ ZNAČENÍ*
Kyslík	modrá	N / bílá / modrá
Acetylen	bílá	N / kaštanová / kaštanová
Argon	hnědá	N / tmavě zelená / šedá
Dusík	zelená	N / černá / zelená
Oxid uhličitý	černá	N / šedá / šedá
Helium	hnědá	N / hnědá / šedá
Xenon, Krypton, Neon	šedá	N / zelená / šedá
Vodík	červená	červená / červená
Vzduch	šedá	N / zelená / šedá

*Písmeno N je napsáno v horní zaoblené části lahve a znamená, že se jedná o nové značení, respektive, že jde o nové značení, které je odlišné od starého značení

- Barva uvedená za písmenem N udává barvu horní zaoblené části plynové lahve. Poslední barva je barva válcové části tlakové lahve. Barva válcové části ovšem není normou stanovena, a tak se může poněkud odlišovat od zde uvedených hodnot. Kromě barevného označení, musí tlakové lahve obsahovat nálepku, která obsahuje několik informací. Složení plynu, nebo plynné směsi (O₂), úplný název a popis plynu (kyslík stlačený), označení výrobku výrobcem (kyslík 2.5), bezpečnostní značka (obdobu značek používaných pro značení chemikálií, viz výše), upozornění výrobce (lahve vracejte se zbytkovým přetlakem), bezpečnostní věty a rady (nebezpečí požáru při styku s hořlavými látkami), název adresa a telefonní číslo výrobce, atd.
- Odběr plynu z lahve neregulujeme ventilem na lahvi, protože ten slouží jen k jejímu uzavírání. Ke snížení tlaku odebíraného plynu se používá redukční nebo jehlový ventil.
- Plyny se smějí vypouštět z lahve pouze přes redukční ventil, určený pro daný plyn a označený příslušnou barvou. Po použití lahve se musí ventil ihned těsně uzavřít. Závit redukčního ventilu určeného pro kyslík nesmíme nikdy mazat tukem, neboť při styku se stlačeným kyslíkem může dojít k explozi.
- Redukční ventil se připojuje na vývod lahve pomocí matice **B**. Před připojením ventilu je vždy třeba zkontrolovat zda je těsnicí kroužek **T** nepoškozený, aby nedocházelo k unikání plynu. Před otevřením ventilu na lahvi je třeba uzavřít uzavírací ventil **V** a povolit regulační šroub **R** tak, aby na něm nebylo cítit tlak pružiny **P**. Po otevření ventilu na lahvi ukáže manometr **M** tlak plynu v ní. Utahováním šroubu **R** lze potom naregulovat požadovaný tlak na manometru **N**. Takto je láhev připravená na odběr plynu. Pomalým otáčením uzavíracího ventilu **V** pak lze nastavit požadovaný proud plynu. Tlak odebíraného plynu se samočinně reguluje prohýbáním membrány **C** a dosedáním čepu do ložiska **D**. Do redukční komory **E** zasahuje pojistný ventil **Z**, kterým unikne plyn při poruše regulačního zařízení.



Schema redukčního ventilu

T - těsnění, *B* - matice na připojení k lahvi, *M* - manometr tlaku plynu v lahvi, *N* - tlakoměr odebíraného tlaku plynu, *V* - výpustní ventil, *E* - komora na snížení tlaku plynu, *C* - membrána, *D* - ventilové ložisko, *P* - pružina, *R* - regulace ventilu, *Z* - pojistný ventil.

Jehlový ventil:

B - matice pro připojení na lahev *T* - těsnění

- **Čištění a sušení plynů.** Většina průmyslově dodávaných plynů je dostatečně čistá, a proto není třeba je dále čistit. Taktéž obsah vody v plynu z tlakové lahve je zanedbatelný, jestliže ale potřebujeme plyn ještě více vysušit, necháváme ho před vlastním odběrem procházet sušicí trubicí naplněnou sušidlem, což je látka absorbující vodu. Při sušení průmyslových plynů z tlakové lahve se nejběžněji používá molekulových sít. Plyny, které v laboratoři přímo připravujeme obsahují řadu nečistot. Nečistoty mají povahu jak mechanickou (prach, kapičky kapalin použitých pro přípravu plynu), tak chemickou (páry kapalin použitých při přípravě plynu, jiné plyny). Mechanické nečistoty odstraňujeme vhodnými filtry, popřípadě fyzikálními metodami (odstředivý efekt, elektrostatické filtry). Chemické nečistoty odstraníme buď kondenzací znečišťujících par a plynů, nebo chemickou absorpcí. Například vody se můžeme zbavit jak ochlazením plynu na dostatečně nízkou teplotu, nebo absorpcí v molekulových sítích popřípadě látkách které vodu chemicky váží (koncentrovaná kyselina sírová, bezvodý chlorid vápenatý, oxid fosforečný, sodík a mnohé další). Obdobně postupujeme při odstraňování dalších nečistot. Čištěný plyn necháváme procházet médiem, které danou nečistotu absorbuje (např. k odstranění oxidu uhličitého probubláváme plyn roztokem hydroxidu vápenatého).
- Zacházení s plyny je v mnohém směru mnohem nebezpečnější, než zacházení s kapalinami nebo pevnými látkami. Molekuly plynu, jestliže nemáme zapnutou digestoř, se velmi rychle rozptýlí po celém objemu místnosti a jestliže jde o plyn jedovatý, může vážně ohrozit zdraví, popřípadě i život několika lidí najednou. Podle fyziologických účinků plynů rozdělujeme do tří základních skupin:
 1. Plyny vytěšňující kyslík, tedy plyny v zásadě nereaktivní a bez větších účinků na organismus, které ale při vypouštění do okolního vzduchu způsobí snížení koncentrace kyslíku a mohou způsobit dušení a nevolnost (dusík, oxid uhličitý, argon apod.).
 2. Plyny reagující s živými tkáněmi, tedy plyny silně reaktivní, které při styku s živými tkáněmi, ale i materiálním vybavením působí jeho poškození (chlor, chlorovodík, fluor, oxid siřičitý apod.).
 3. Plyny narušující životní funkce (látkovou výměnu, dýchání apod.), tedy plyny jež jsou nebezpečné pouze pro člověka (kyanovodík, sulfan, atd.).

Přehled účinků některých běžně používaných technických plynů v laboratoři

PLYN	SKUPINA	ÚČINKY
Kyslík	2	slabě toxický, čistý působí potíže při vdechování, způsobuje bolesti hlavy, dráždí sliznice a plíce
Vodík	1	netoxický plyn
Dusík	1	netoxický plyn
Oxid uhličitý	1	stimuluje dýchání, což vede až k ochrnutí dýchacího aparátu
Vzácné plyny	1	plyny této skupiny mají narkotický účinek, u plynů s nižší molekulovou hmotností dochází k narkotickému

		účinku až při vyšších tlacích
Sulfan	3	vysoce toxický, dráždí sliznice, reaguje s hemoglobinem, jedovatější než HCN
Amoniak	2	dráždivé účinky, leptá sliznice a oči
Oxid siřičitý	2	dráždí horní cesty dýchací, ve velkých koncentracích způsobuje edém plic
Oxid uhelnatý	3	reaguje s hemoglobinem, způsobuje dušení
Chlor	2	dráždí oči a horní cesty dýchací, způsobuje edém plic, oxidační činidlo
Chlorovodík	2	intenzivní místní dráždivé účinky, způsobuje podráždění sliznic, záněty spojivek a zakalení rohovky

Použitá literatura:

1. <http://www.fi.muni.cz/~xskrivan/files/jedy.html>
2. Katalog firmy Fluka 1998/1999
3. J. Paleček a kol.: Toxikologie a bezpečnost práce v chemii, VŠCHT Praha 1996
4. J. Marhoul: Přehled průmyslové toxikologie, Avicentrum, Praha 1980
5. Informační leták firmy Linde plyn

CHEMICKÉ MATERIÁLY A LABORATORNÍ POMŮCKY

Chemické reakce prováděné ať už za účelem zkoumání nebo z důvodů preparace látky se provádějí v chemických laboratorních nebo technologických zařízeních, která jsou zhotovena nejčastěji ze skla, porcelánu, kovů nebo plastů. Je proto nezbytně nutné, aby každý pracovník měl základní vědomosti o složení a vlastnostech jednotlivých materiálů

A) Laboratorní sklo

Pod pojmem „sklo“ se obecně rozumí jakákoliv ztuhlá amorfni tavenina, v užším slova smyslu jde o amorfni ztuhlá taveninua směsi křemičitanů. Protože jde vlastně o kapalinu v podchlazeném (metastabilním) stavu, jsou vlastnosti skla při zahřívání popsány jinými charakteristikami, než je tomu u tuhých látek. Jde o:

teplotu *transformace* (T_g) – náhle se zvětšuje tepelná roztažnost a mění se i další fyzikální vlastnosti
bod *měknutí* (M_g) – teplota, kdy se skleněný předmět začíná vlastní vahou deformovat
teplotu *tání*

teplota <i>transformace</i>	teplota <i>tání</i>
pevná, tuhá, křehká	plastická, viskózní kapalná

- **sklo** se podle způsobu výroby dá rozdělit na sklo:
 - hutní* – vzniká ve sklářských hutích vyfukováním a zpracováním roztavené skloviny (především jde o užitě a umělecké sklo
 - sklofoukačské* – zpracováním v huti vyrobených trubic, baněk, tyčinek... na sklofoukačském kahanu se dají vyrobit nejrůznější skleněné přístroje a aparatury pro laboratorní či technologické účely
- **chemická odolnost skla** se posuzuje dle stupně vyloučení rozdrčeného skla vodou za daných podmínek a zařazuje se do několika *hydrolytických tříd*. Používá se např. tzv. *krupicová metoda* (čtyřnásobek měrné hmotnosti skla [g], rozdrčený na částice o velikosti 0,3 – 0,49 mm se louží ve 100 ml vody po dobu 5 hodin. Váhový úbytek, převedený na vyloužený Na_2O , se zjišťuje vážením odparku, vysušeného při 150 °C [mg], a udává tak kvalitu skla.

hydrolytická třída	druh skla	váhový úbytek [mg]
I	sklo vzdorující vodě	0 – 10

II	rezistentní sklo	10 – 15
III	tvrdé přístrojové sklo	15 – 25
IV	měkké přístrojové sklo	25 – 50
V	málo odolné (špatné) sklo	> 50

- **odolnost vůči kyselinám a louhům.** Skla jsou obecně odolnější vůči kyselinám než louhům. Tato odolnost roste tím víc, čím víc jsou v nich alkálie nahrazeny oxidy kovů, ve vodě méně rozpustnými. Z kyselin je lepta pouze kys. fluorovodíková za vzniku kyseliny hexafluorokřemičité a za vyšší teploty též kyselina fosforečná. U skla se posuzuje:

kyselinovzdornost, která se stanovuje jako ztráta váhy vařením skla ve 20 % HCl po dobu 3 hodin, přepočtená na 1 dm² povrchu (u chem. skla < 1 mg/dm²)

odolnost vůči louhům, která se stanovuje vařením skla s roztokem NaOH + Na₂CO₃ (u dobrých skel činí ztráta 70 – 140 mg/dm² povrchu. Korozivní účinek louhů roste s teplotou a koncentrací louhu; klesá v řadě NaOH – KOH – NH₄OH – RbOH – CsOH – Ba(OH)₂ – Ca(OH)₂ (prakticky bez účinku)

- **odolnost vůči náhlým teplotním změnám** souvisí s *tepelnou roztažností* skla. Veličina, podle které se dá usoudit, jak se sklo bude chovat při náhlých teplotních změnách, je *koeficient lineární roztažnosti* α . Obecně mají skla měkcnoucí při vyšších teplotách větší odolnost proti náhlým teplotním změnám (což je zvláště důležité u varného nádobí). Tepelnou odolnost nejlépe vystihují praktické zkoušky spočívající v pokusném stanovení nejvyššího teplotního rozdílu (ve °C), o který lze vyhřáté sklo náhle ochladit (ponořením do vody) aniž nádoba praskne. U nás se používá převážně borosilikátové sklo domácího původu Simax (tepelná odolnost 310°C). Je možno se setkat s aparaturami ze staršího typu skla Sial (tepelná odolnost 220°C).

- **laboratorní sklo** se vyrábí ve dvou základních druzích jako sklo:

borosilikátové – malé α , snáší náhlé změny teploty

normální – vyšší α , nesnáší náhlé změny teploty

Obsahuje 70 – 80 % SiO₂ a jeho vlastnosti se dají ovlivnit následujícím způsobem;

mechanická a tepelná odolnost roste s rostoucím obsahem SiO₂;

chemická odolnost se zvyšuje náhradou SiO₂ oxidem boritým

tvrdost a vyšší odolnost vůči kyselinám a louhům způsobuje oxid hlinitý

lepší zpracovatelnost způsobují přídavek *tavidel* (Na₂O, K₂O, BaO, CaO, ZnO, MgO)

Vyrábí se pod různými obchodními názvy:

SIMAX	– český výrobek, borosilikátové sklo s vysokou tepelnou i chemickou odolností vhodné chemické práce
SIAL	– starší borosilikátové sklo, poměrně měkké, dnes se již neužívá
KS	– normální sklo s malou tepelnou odolností
PN	– používá se zejména na výrobu teploměrů
Pyrex	– laboratorní sklo vyrobené v USA

- **křemenné sklo** je vyrobeno z čistého oxidu křemičitého zahřátého na 1800 °C a rychle zchlazeného, aby nedošlo ke krystalizaci. Jeho teplota tání je 1725 °C, bod měknutí 1500 °C, Má podstatně vyšší odolnost k vysokým teplotám a tepelným výkyvům než běžné chemické sklo. Má neobyčejně nízký koeficient teplotní roztažnosti. Menší předměty z křemenného skla snášejí i okamžité ochlazení z červeného žáru vodou. Při vyšších teplotách reaguje křemenné sklo jako kyselina, a proto jej není možno použít v zásaditém prostředí nebo v prostředí oxidů kovů. Minerálními kyselinami je prorušováno jen nepatrně; kyselina fluorovodíková a fosforečná jej za tepla leptají. Jeho zpracování je možné pouze v horkém kyslíkovo – vodíkovém nebo kyslíkovo – acetylenovém plameni. Při delším zahřívání nad 1130 °C dochází k přeměně na α -cristobalit (s vyšším koeficientem délkové roztažnosti) a dochází k tzv. *rozsklívání*.

Existují dva typy křemenného skla:

vlastní *křemenné sklo* (čiré, $\alpha = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ l/}^\circ\text{C}$, $\rho = 2,20 \text{ g cm}^{-3}$; vyrobeno z bezbarvého křišťálu),

křemenina (mléčné, neprůhledné, protože obsahuje velké množství mikroskopických bublinek,

$\alpha = 5,3 \text{ až } 5,9 \cdot 10^{-7} \text{ l/}^\circ\text{C}$, $\rho = 2,07 \text{ až } 2,1 \text{ g cm}^{-3}$; vyrobeno z křemenného písku)

- **sklo** má vedle celé řady výhod i některé nevýhody. Je nutno si zvyknout na jeho křehkost. Při práci se skleněnými aparaturami je třeba opatrně dotahovat svorky a dbát, aby byly opatřeny korkovými vložkami nebo přetaženy gumovou hadicí. Je třeba též nepřekračovat tepelnou odolnost aparatury. Zahřívání kapaliny je možno jen v tenkostěnném skle. Záleží přitom též na jeho tvaru. Kulovitou nebo srdcovitou baňku

můžeme zahřívát přímým plamenem (ovšem nikdy ne svítivým). Baňka s plochým dnem nemusí již takovému zacházení snést.

- **nejběžnější skleněné pomůcky v používané chemické laboratoři**

kádinky

baňky – Erlenmayerovy, varné, vakuové, odsávací, vícehrdlé

nálevky, násypky, frity, dělicí nálevky

misky, hodinová skla, Petriho misky

zkumavky

exsikátory – normální a evakuovatelné

odměrné sklo – byrety, pipety, odměrné válce, odměrné baňky

láhve, zásobní láhve, prachovnice

chladiče – sestupné, zpětné

– vzdušné, Liebigovy, kuličkové, Dimrothovy

promývačky, vodní vývěvy, trubičky, tyčinky, kohouty

speciální aparatury a pomůcky – Soxhletův extraktor, rektifikační kolony, sublimační aparatura,

Kippův přístroj, zábrusové spojky, nástavce a ventily

zábrusy

- **čištění skla** je někdy poměrně složitou záležitostí. Možné způsoby uvádí následující přehled metod:

- horká voda pro čištění skla od anorganických solí, kyselin a louhů

- nerozpustné nečistoty a zbytky kovů se odstraní kyselinami (zředěná HCl, konc. HCl, HNO₃ a H₂SO₄)

- mastnota saponátem, roztokem NaOH nebo KOH

- organické nečistoty pomocí organických rozpouštědel (EtOH, toluen, aceton, CHCl₃ apod.) – pozor na použití hořlaviny v možné blízkosti hořícího kahanu nebo plamínku plynového ohřívače)

- *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 (alkoholy, sirouhlíkem a pod.). Zpravidla stačí čištěný předmět ponořit na kolik minut do směsi, poté opláchnout důkladně tekoucí vodou. Původně oranžový roztok ztrácí užíváním účinnost. Vyčerpaný roztok je modrozelený.

- *manganistanová směs* – vodný roztok KMnO₄ neutrální lehce okyselený kys. sírovou; povrch čištěného skla se pokrývá vrstvou hydroxidů manganu, kterou rozpustíme v konc. HCl (manganistanová směs s konc. H₂SO₄ je neúčinnější, ovšem snadno dochází při styku s organickými látkami k explozi!)

- *alkalická lázeň* – roztok KOH v ethanolu nebo *isopropanolu*

- *10% roztok HF* – pokud selžou předchozí prostředky, působení po krátkou dobu (30 min), roztok odleptá povrchovou vrstvu skla a uvolní tak nečistoty

- *mechanické prostředky* – kartáče, příp. kousky filtračního papíru

- umyté nádobí se oplachuje destilovanou vodou a nechá se okapat nebo se suší v sušárně, pro rychlé vysušení vypláchnout ethanolom, poté acetonem a páry odsávat pomocí vývěvy

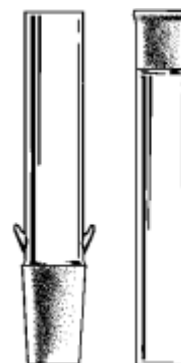
- pro čištění „zapečených“ zábrusů se používá *Bredemannův roztok* – (10 dílů chloralhydrátu, 5 dílů glycerinu, 5 dílů vody, 3 díly 25 % kyseliny chlorovodíkové)

- skleněné nádobí se značně poškozuje porušením povrchu. Ztrácí tím velmi na své odolnosti ke změně teploty i k nárazu. Škrábnutí je podnětem k prasknutí ve směru rýhy stejně jako nařiznutí skla, kterým si pomáháme při řezání skleněného materiálu. Skleněné nádobí proto nesmíme čistit pískem nebo užívat pískové lázně k zahřívání.

Příloha 1: Zábrusy podle ČSN 60 4004

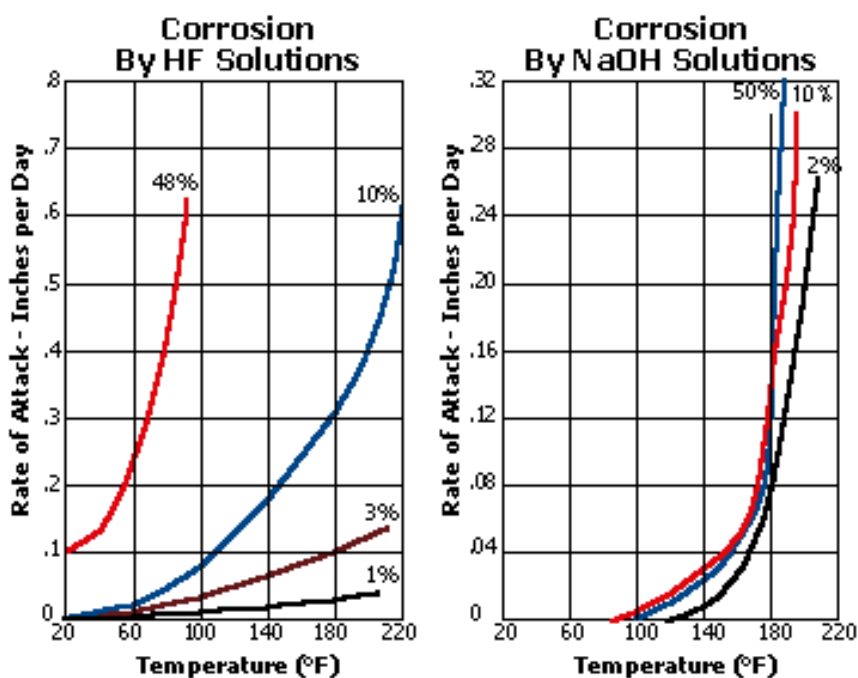
slouží k lehce rozěratelnému spojování částí aparatur (např. baňky, alonže, chladiče do sestavy destilační aparatury, apod.). Tyto zábrusy jsou vyráběny v normalizovaných velikostech, aby byly různé díly vyměnitelné a vzájemně záměnné. U zábrusu rozlišujeme jádro a plášť zábrusu.

označení	horní průměr d_h / [mm]	dolní průměr d_x / [mm]	délka l / [mm]	dovolené odchytky délky/ [mm]
14/23	14,5	12	23	2,0
29/32	29	25,8	32	2,0
45/40	45	41	40	2,0
71/51	71	66	51	2,5



Příloha 2: Orientační ceny vybraného skla (v Kč):

kádinka 250 ml	27,00 Kč
titrační baňka 250 ml	90,00
dělicí nálevka se zábrusem 250 ml	385,00 až 500,00
odsávací baňka 250 ml	225,00
exsikátor o průměru 240 mm	1780,00
baňka vakuová 250 ml	153,00
chladič Liebigův délky 400 mm	273,00
chladič Dimrothův délky 400 mm	488,00
Soxhletův extraktor 500 ml	1583,00
odměrná baňka 50 ml se zábrusu	

Příloha 3: Odolnost borosilikátového skla vůči HF a NaOH**Příloha 4:** Vybrané vlastnosti skla Pyrex

Thermal Expansion x 10 ⁻⁷ cm/cm/°C (0-300 °C)	32,5
Strain Point, °C	510
Annealing Point, °C	560
Softening Point, °C	821
Hustota g cm ⁻³	2.23
Dielektrická konstanta (1 MHz, 20 °C)	4,600
Index lomu při 589.3 nm	1,473

Příloha 5: Chemické složení různých druhů skla

Oxidy	Kavalier 35	Kavalier Palex	R Normal	Jena 20	Jena Duran	Pyrex
SiO ₂	75,2	73,1	72,01	75,3	76,1	80,5
B ₂ O ₃	7,8	5,9	10,97	7,6	16,0	11,8
Al ₂ O ₃	5,1	4,2	4,64	6,2	1,7	2,0
CaO	1,9	4,0	2,87	1,1	0,2	0,3
K ₂ O	0,7	1,0	1,15	0,8	0,6	0,2
Na ₂ O	9,5	7,8	7,9	5,7	5,4	4,4
MgO	-	1,0	0,03	-	-	0,06
BaO	-	-	-	3,5	-	-
ZnO	-	3,0	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	0,1	-	-	0,23
MnO	-	-	0,18	-	-	-
As ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,7

Příloha 6: Fyzikální vlastnosti různých druhů skla

Druh skla	Koef. lin. roztažnosti	Odolnost vůči teplotním změnám	Bod měknutí
Kavalier 35	$5,5 \cdot 10^{-6}$	230 °C	625 °C
Kavalier Palex	$4,9 \cdot 10^{-6}$	260 °C	650 °C
Jena 20	$4,8 \cdot 10^{-6}$	290 °C	569 °C
Jena Duran	$3,6 \cdot 10^{-6}$	285 °C	539 °C
Pyrex	$3,2 \cdot 10^{-6}$	-	-
obyčejné sklo	$9,0 \cdot 10^{-6}$	-	-

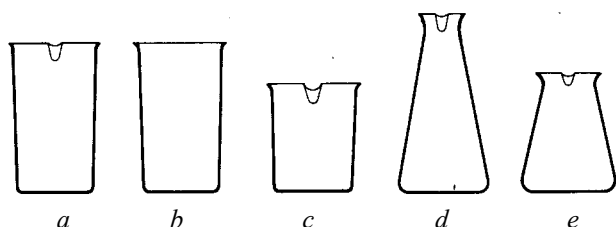
Příloha 7: Fyzikální vlastnosti křemene (křemenného skla)

specifická váha křemeniny	2,23
pevnost v tlaku [kg cm ⁻²]	19800
tvrdost podle Mohse	7
bod měknutí při zatížení [°C]	1500
bod tání [°C]	1725
koef. lineární tepelné roztažnosti mezi 0 – 1000 °C	$0,55 \cdot 10^{-6}$
povrchová vodivost [A cm ⁻¹]	$2,1 \cdot 10^{-11}$
dielektrická konstanta	3,5 – 3,6
specifický odpor [MΩ cm ⁻¹]	$1 \cdot 10^{-12}$

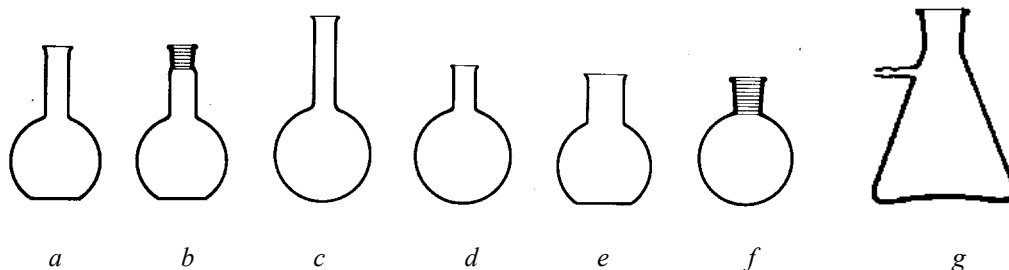
Příloha 8: Porozita frit

Označení	Střední velikost pórů/ [μm]	Užití
00	200 – 500	rozptylování plynů v tekutině při nízkém tlaku
0	150 – 200	rozptylování plynů v tekutině při nízkém tlaku
1	90 – 150	filtrace velmi hrubých usazenin a sraženin, filtrační podložka pro gelovité sraženiny, hrubá filtrace plynů, extrakční aparáty pro hrubozrnný materiál
2	40 – 90	preparativní práce s krystalickými sraženinami
3	15 – 40	preparativní práce s velmi jemnými sraženinami, analytické filtrace, filtrace celulózy, filtrace znečištěné rtuti, extrakční aparáty pro jemnozrnný materiál
4	5 – 15	analytické práce s jemnými sraženinami (BaSO ₄ , Cu ₂ O atd.), závěrové ventily pro rtuť
5	1 – 1,5	bakteriální filtry, velmi jemné rozdělování plynu při velmi vysokém tlaku

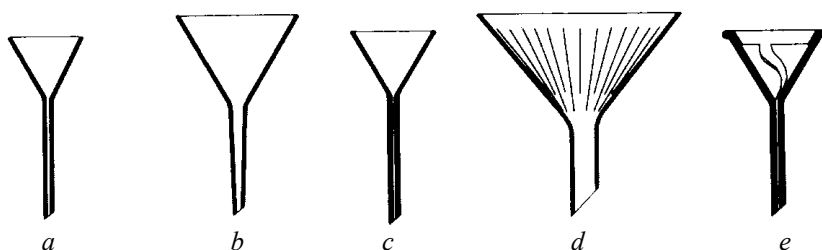
Příloha 9: Ukázky skleněného laboratorního nádobí



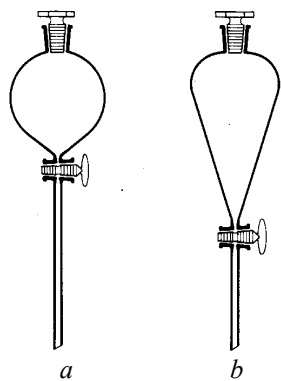
a, b, c - různé typy kádinek (podle Griffina), d, e - kádinka podle Philipse



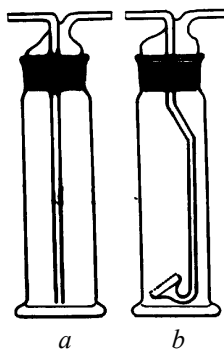
baňky: a - varná, b - varná se zábrusem, c, d - destilační, e - titrační, j - zábrusová pro vakuovou destilaci, g - odsávací baňka



Nálevky: a - Bunsenova, b - obyčejná, c - analytická, d, e - pro rychlou filtraci



Dělicí nálevky: a - kulová, b - hruškovitá



Promývačky: a - podle Drechslera, b - podle Drechslera s fritou

A) Porcelán, keramické materiály

Porcelán představuje sklovitý systém křemičitanů K, Ca, Mg, Al vyplněný jehličkovitými krystalky mullitu ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) se zrnky neroztaveného SiO_2 , prostoupeného nepatrnými dutinkami, na rozdíl od skla není homogenním materiálem. Vyrábí se z něj užité a umělecké předměty (*měkký porcelán*), ale také chemické a laboratorní náčiní (*tvrdý porcelán*). V chemické laboratoři i technologii se často používají i další **keramické materiály**, které se vyrábějí zpravidla pro specifické použití.

- **Druhy porcelánu a keramických materiálů:**

- *měkký porcelán* – více tavidel, nižší teplota výpalu (1300 – 1380 °C); nižší mechanická pevnost a horší dielektrické vlastnosti
- *tvrdý porcelán* – více kaolinu a méně živce, pálí se při vyšší teplotě; vyšší mechanická pevnost, lepší dielektrické vlastnosti; používá se pro výrobu pomůcek k žhání nebo pro chemicky agresivní prostředí
- *pyrometrický porcelán* – pro velmi vysoké teploty, má vysoké body měknutí a tání
- *oxidová keramika* -čisté oxidy Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , BeO , ThO_2 , aj.
- *grafitová keramika* – pro nejvyšší teploty

Porcelán se vyrábí s glazurou nebo bez ní:

s glazurou (sklovina s obsahem SiO_2 a Al_2O_3 ; barevné glazury s Cr_2O_3 a CoO – tmavozelená a černá) – použitelný do teplot 1100 až 1200 °C (při vyšších teplotách glazura obvykle taje)
bez glazury – do teplot 1300 °C

- **Vlastnosti porcelánu**

- vyšší chemická a mechanická odolnost ve srovnání se sklem
 - α (30 až 40 $\cdot 10^{-7} \text{ l/}^\circ\text{C}$), což odpovídá sklům Pyrex, SIMAX apod.
 - bod měknutí cca 1400 °C
 - ve vodě prakticky nerozpustný, narušují ho HF a H_3PO_4 , kyselá tavidla (KHSO_4 , NaHSO_4) a koncentrované, resp. roztavené hydroxidy, uhličitany, boritany, kyanidy alkalických kovů
 - s kovovými oxidy v žáru snadno tvoří křemičtany (neodstranitelně se vtavují do glazury)
 - některé laboratorní nádoby se vyrábí z tvrdého porcelánu, který snáší teploty až do 1300°C, nebyl-li opatřen glazurou. Glazurovaný porcelán měkne asi při 1200°C. Malá tepelná roztažnost mu dovoluje snášet značné tepelné rozdíly; pouze tenkostěnný porcelán je však možno beze škody ohřívat na vysoké teploty
 - nevýhodnou vlastností porcelánu je jeho křehkost. Z tohoto důvodu se např. porcelánová špachtle a lžíce snadno přerazí; porcelánové třecí misky se nesmí používat jako moždíře, neboť i zde hrozí přeražení porcelánové kopistě.
- **Čištění porcelánu.** Čistíme podobně jako sklo. Tenkostěnný porcelán můžeme zbavit některých nerozpustných organických nečistot i vyžháním. Glazura kelímků je po tavení často popraskaná (proto jsou zpravidla na jedno použití).

- **Nejčastěji užívané porcelánové pomůcky v chemické laboratoři:**

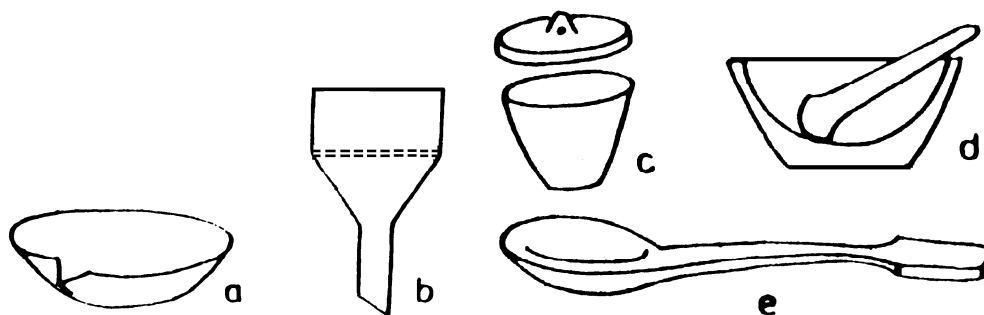
kelímky – s víčkem, bez víčka, uvnitř vždy polévané
odpařovací misky
třecí misky s tloučkem
filtrační kelímky
Büchnerovy nálevky

Příloha 1: Orientační ceny vybraného porcelánu

třecí miska o průměru 100 mm s tloučkem	105,50 Kč
odpařovací miska o průměru 110 mm	54,30 Kč
Büchnerova nálevka o průměru 70 mm	124,50

Příloha 2: Průměrné technické vlastnosti kvalitních druhů tvrdého porcelánu

specifická váha	2,4 – 2,5
objemová váha	2,25 – 2,40
nasákavost [%]	do 0,5
tvrdost podle Mohse	7
pevnost v tlaku [kg cm^{-2}]	4500 – 5500
pevnost v tahu [kg cm^{-2}]	250 – 350
pevnost v tahu za ohybu [kg m^{-2}]	700 – 900
modul pružnosti [kg cm^{-2}]	600000–800000
pevnost v ohybu rázem [kgcm cm^{-2}]	1,8 – 2,2
střední specifické teplo mezi 20 až 400 °C [$\text{kcal kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$]	0,22
střední součinitel délkové teplotní roztažnosti mezi 20 až 1000 °C	$38 \cdot 10^{-7}$
součinitel tepelné vodivosti [$\text{kcal m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ hod}^{-1}$]	0,9

Příloha 3: Ukázky porcelánového laboratorního nádobí a náčiní

Laboratorní pomůcky z porcelánu: a - opařovací miska, b - Büchnerova nálevka, c - kelímk s víčkem, d - třecí miska s tloučkem, e - lžíce

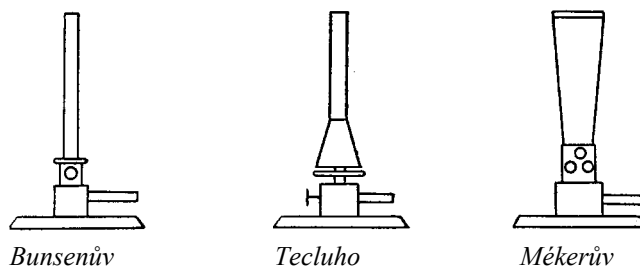
B) Plasty – třeba doplnit

C) Kovy – třeba doplnit

POPIS JEDNOTLIVÝCH LABORATORNÍCH OPERACÍ

A) Zahřívání

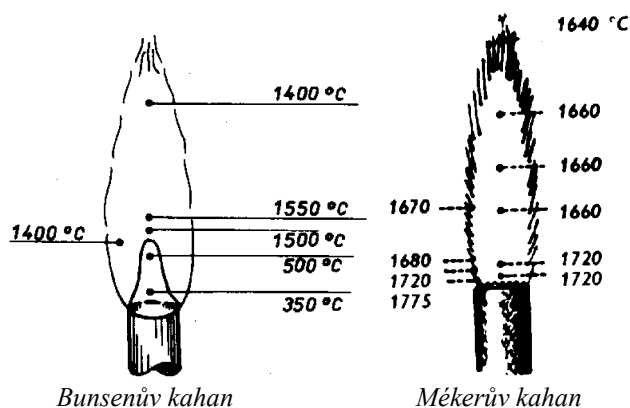
Zahřívání patří mezi nejdůležitější základní operace používané v chemických laboratořích. Nejobvyklejším zdrojem tepla pro práce za vyšší teploty je plynový kahan. Je to jednoduché zařízení, sloužící k vytváření směsi vzduchu a plynu, která se na konci mísicí trubice spaluje. Nejběžnější typy kahanů jsou:



Bunsenův kahan - jeho hlavní součástí je mísicí trubice, opatřená v dolní části dvěma nebo třemi otvory. Na její vnější straně je v těchto místech navlečena otáčivá prstencová objímka s kruhovými otvory, takže otáčením objímky lze regulovat přístup vzduchu nasávaného plynem proudícím z plynové trysky. Tryska je úzká trubička umístěná uprostřed mísicí trubice a končí v úrovni vzduchových otvorů nebo malý kousek nad nimi.

Tecluhů kahan - je zlepšenou konstrukcí kahanu Bunsenova; má vlastní regulaci pro přívod plynu a umožňuje mimo to spalování směsi s větším obsahem vzduchu. Přívod plynu se reguluje šroubem umístěným proti přívodní plynové trubici. Přívod vzduchu se ovládá šroubovým kotoučem, který se pohybuje po závitěch vyříznutých na vnější straně trysky. Je-li kotouč vyšroubován až do horní polohy dosedne úplně na nálevkovitý okraj mísicí trubice a uzavře přístup vzduchu. Pokud je přívod vzduchu příliš velký, může dojít k prošlehnutí plamene do mísicí trubice. To je spojeno s charakteristickým zvukem. V tomto případě je nutno uzavřít přívod plynu do kahanu, upravit přívod vzduchu a po vychladnutí lze kahan opět zapálit.

Mékerův kahan - regulace vzduchu je obdobná jako u Bunsenova kahanu, ale vzduchových otvorů je více. Mísicí trubice tohoto kahanu je v horní části rozšířena a do jejího ústí je nasazen klobouček s mřížkovým roštem, který zabraňuje při velkém mísicím poměru zpětnému šlehnutí plamene. Rošt též rozloží vnitřní kužel plamene na mnoho miniaturních kuželíků, takže se netvoří velký chladný redukční porostor. Objem plamene se zmenší a dosáhne se vyšší a stejnoměrnější teploty. Plamen Mékerova kahanu je dosti široký, a kuželíky vnitřního redukčního plamene jsou zcela nízké, proto je možno např. při žíhání využít celé výšky plamene.



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

Zahřívání skleněného nádobí kahanem je třeba provádět na drátěné síťce s keramickou vrstvou.

Dalšími zdroji přímého zahřívání jsou elektrické vařiče a topná hnízda. Při použití vařiče k ohřívání skleněných nádob je nutno je chránit sítkou s azbestovou vrstvou. U topných hnízd (což jsou zvláštní elektrické vařiče různých rozměrů, přizpůsobené tvarům zahříváných

baněk) je elektrická spirála krytá. Topná spirála je dimenzována tak, aby se nerozžhavovala do červeného žáru a vytápění se dá citlivě regulovat zabudovaným regulátorem. Nebezpečí požáru při prasknutí zahříváné baňky je zde tedy mnohem menší než u obvyklých vařičů.

Protože každé přímé topení klade vysoké nároky na materiál nádob, je výhodné předávat teplo plamene nebo elektrického vařiče prostřednictvím tzv. lázní. Podle materiálu, který tvoří podstatu lázně je možné je rozdělit na vzdušné, parní, kapalinové (vodní, olejové), kovové, solné a pískové.

Vzdušné lázně - ze všech uvedených materiálů používaných do lázni je vzduch nejméně tepelně vodivý. Obecně platí, plyny jsou značně méně tepelně vodivé než kapaliny. Přestup tepla z plynu (většinou teplého vzduchu) je tedy relativně malý. Je-li třeba vzdušných lázní použít k převodu většího množství tepla, je nutné použít vysoké teploty lázně (dosáhnout většího tepelného spádu). S tím je však vždy spojeno nebezpečí přehřátí obsahu zahříváné nádoby na místech, z nichž se zevnitř neodebírá dost rychle teplo (např. na místech, která nejsou trvale smáčena vroucí kapalinou). Z tohoto důvodu není vzdušná lázeň vhodná tehdy, jde-li o převod velkého množství tepla (např. destilace velkých objemů).

Nejjednodušší formou vzdušné lázně je prázdná kovová válcovitá nádoba (hrnec), zahříváná kahanem nebo elektrickým vařičem.

Vodní lázeň - je vhodná k zahřívání látek až k bodu varu vody a k destilaci kapalin vroucích přibližně do 80 °C. V laboratoři je možno se setkat s vodními lázněmi nejrůznějších typů. Vodu v lázni lze ohřívat buď plynem, elektricky nebo parou. Nejjednodušší vodní lázní je opět kovový hrnec, tentokrát s vodou, který je vyhříván vařičem nebo kahanem.

Olejoých lázní lze používat do teploty 250 °C (pokud jsou použity minerální oleje), případně až do teploty 400 °C (je-li použito některých druhů silikonových olejů). Nevýhodou minerálních olejů je to, že časem černají, jejich viskozita roste a je nutno je vyměnit.

Vzhledem k teplotní roztažnosti je nutno olejem naplnit nádobu sloužící jako obal lázně jen asi do poloviny, jinak by při zvýšení teploty mohl olej přetéci. Při zahřívání je nutno do olejoých lázní vždy vložit teploměr a průběžně kontrolovat její teplotu, aby nedošlo k přehřátí. Obvykle platí, že teplota lázně má být o 20 - 30 °C vyšší než žádaná teplota reakční směsi.

Je důležité, aby se do olejoých lázní nedostala voda. Pokud k tomu dojde je nutno lázeň okamžitě vyměnit. (Při teplotách vyšších než 100 °C začne totiž olej prskat a pěnit.) Zvláště nebezpečné je, praskne-li ve vyhřáté lázni baňka s níže vroucí kapalinou. Při této příležitosti může dojít k rozstříknutí horkého oleje, který může způsobit vážné popáleniny nebo požár.

Solné lázně jsou používány k vyhřívání na teploty vyšší než 300 °C. Často se jedná o směsi několika solí (např. směs dusičnanu sodného (48,7%) a draselého (51,3%) - o bodu tání 219 °C). Při práci se solnou lázní je třeba používat dobrého skla, protože baňku je nutno ponořit do horké lázně a z horké lázně (před jejím ztuhnutím) ji opět vyjmout, což je spojeno se značným tepelným namáháním skla.

Kovové lázně - použití těchto typů lázně má stejný důvod jako u lázní solných. Jako materiál lázně bývají nejčastěji používány nízkotající slitiny, hlavně Woodův kov (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd) o bodu tání 65,5° C a Roseův kov (50% Bi, 25% Sn, 25% Pb) o bodu tání 94 °C. Tyto lázně mají oproti solným lázním podstatně nižší teplotu tání.

Vzhledem k výborné tepelné vodivosti kovů je prostup tepla z kovových lázní velmi rychlý. Používají se hlavně k zahřívání menších baněk. Po skončení zahřívání je třeba vyjmout baňku z lázně před jejím ztuhnutím.

Písková lázeň - je tvořena železnou miskou jejíž dno je pokryto tenkou vrstvou písku (velmi jemného). Na tuto vrstvu písku je upevněna baňka, která je pro dokonalejší přestup tepla ještě obsypána pískem. Zahřívání je většinou prováděno kahanem. Prohřívání pískových lázní je většinou velmi nerovnoměrné a nesnadné je i udržování teploty.

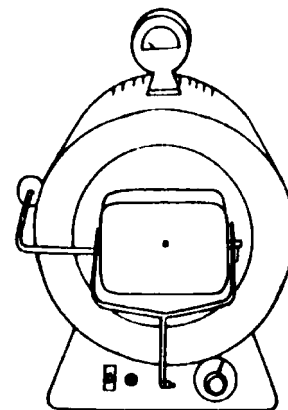
Místo písku bývá doporučována šupinková tuha, která dobře vede teplo a hlavně nehrozí nebezpečí poškrábání baňky.

K žihání 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. Jsou to převážně pece elektrické, ale setkáváme se i s pecemi plynovými.

Trubkové pece jsou používány pro syntézy v proudu plynu nebo naopak ve vakuu za vyšší teploty. Nejjednodušší trubkovou pec je možno improvizovaně sestavit z trubice z těžkotavitelného skla, která je vyhřívána plynovým kahanem.

Kelímkové pece mají topný porstov v podobě velkého kelímku z žáruvzdorné šamotové hmoty. Vyhřívány bývají obyčejně elektricky. Topný kelímk je vsazen do izolačního pláště a uzavírá se víčkem z tvrdého porcelánu v němž je otvor pro únik plynných reakčních zplodin. Porcelánové kelímky vkládané do rozžhavené pícky je nutno předehřát, aby při náhlé změně teploty nepraskly. Na dno vyhřívávaného prostoru pece se vkládají trojnožky z tvrdého porcelánu, aby při eventuálním změknutí povrchové glazury žíhaného kelímku nedošlo ke slnutí s pórovitou stěnou topného kelímku pece.

Při žhání nebo tavení větších množství látek v rozměrnějších kelímecích se používají **muflové pece**. Jejich topný porstov je vyložen šamotovými tvárnici a uzavírá se svislými šamotovými dvířky. Elektricky vytápěné muflové pece mívají automatickou regulaci teploty.



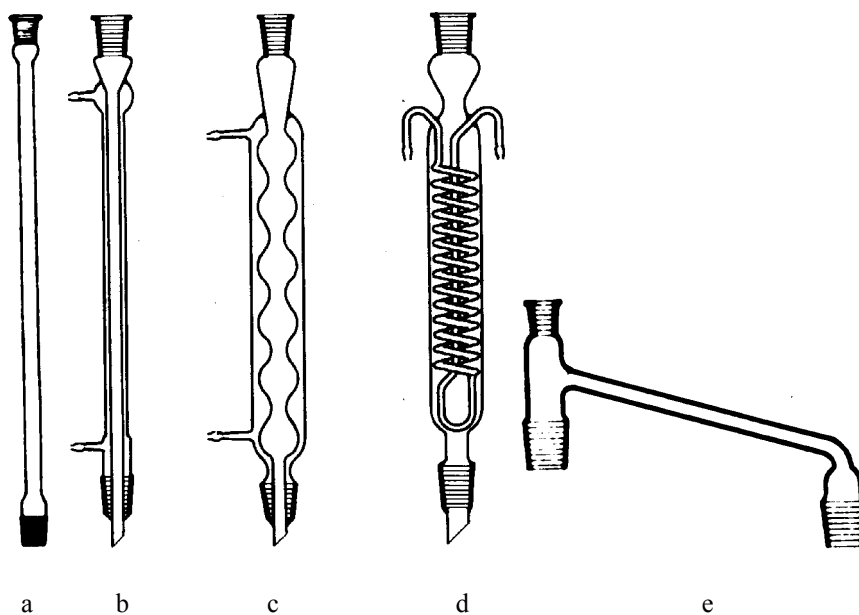
CHLAZENÍ

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. Všechny tyto typy je možné rozdělit do dvou základních skupin:

- a) chladiče zpětné
- b) sestupné destilační chladiče

Většina laboratorních chladičů je konstruována pro chlazení vodou nebo vzduchem. Vzduch je však málo účinným chladicím prostředím. Hodí se ke kondenzaci par kapalin o bodu varu vyšším než 160° C.

Daleko účinnějším chladicím prostředím je voda. Z tohoto důvodu je velká většina chladičů konstruována pro vodní chlazení. Skleněných vodních chladičů lze užít k ochlazení par o teplotě maximálně 160°C. Větší tepelné namáhání je spojeno s rizikem, že chladič praskne.



Typy chladičů: a - vzdušný zpětný chladič, b,c,d - vodní chladiče; b - Liebigův, používá se jako zpětný i jako sestupný, c - kuličkový, používá se jako zpětný, d - Dimrothův, může se použít jako zpětný i jako sestupný, e - sestupný chladič vzdušný.

Typy chladičů:

Chlazení na nízké teploty (chladičí lázně). K dosažení nižších teplot užíváme nejčastěji ledu nebo různých chladicích směsí s ledem. Led je vzhledem k vysokému skupenskému teplu tání výtečným chladicím prostředkem a ve směsi s různými elektrolyty umožňuje dosáhnout teplot až -55°C. (Nejnižší dosažitelná teplota

u daného elektrolytu je bod tuhnutí eutektika.) Při přípravě směsi je třeba dbát na dobré promísení obou složek a na to, aby byl zabezpečen dokonalý styk chlazeného povrchu s chladicím prostředím.

Dalším poměrně snadno dostupným chladicím prostředkem je pevný oxid uhličitý ("suchý led"). Používá se ho nejčastěji ve směsích s různými nízkotuhnoucími organickými rozpouštědly, která ochlazuje často na teploty nižší nežli je jeho bod sublimace. Je to tehdy, unášeli-li plynný oxid uhličitý s sebou páry těkavého rozpouštědla, takže se směs dále ochlazuje v důsledku odpařování kapaliny.

Kapalina	Dosažitelná teplota °C
ether	-90
aceton	-86
ethanol	-75
ethylenglykol	-15

Ke chlazení na ještě nižší teploty je možno použít kapalného vzduchu (teploty kolem -180°C). Zde však hrozí nebezpečí explozivní oxidace organických látek (např. mazacích tuků), dostanou-li se do přímého styku s kapalným vzduchem. Výhodnější je proto používat ke chlazení pouze kapalného dusíku (b.v. -196°C).

VAKUUM A JEHO ZDROJE

V laboratorní praxi je velmi často třeba pracovat za využití tlaků nižších než je tlak atmosferický. (Velký význam má vakuová technika např. při destilacích, sublimacích a sušení, kde výrazně ovlivňuje těkavost látek).

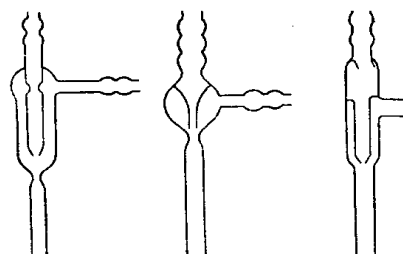
Vakuum nazýváme stav uzavřeného prostoru, ve kterém je tlak plynu nebo páry nižší než atmosferický tlak okolního prostředí.

Zdroje vakua - vývěvy lze rozdělit do několika konstrukčních skupin, lišících se tlakem, proti kterému čerpají, mezním vakuem a sacím výkonem. Zde se zmíníme pouze o vodní a olejové vývěvě.

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

Mezi vodní vývěvu a aparaturu vždy zařazujeme pojistnou nádobu, aby nedošlo při poklesu tlaku vody v potrubí ke vniknutí vody do aparatury.

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



Různé typy vodních vývěv

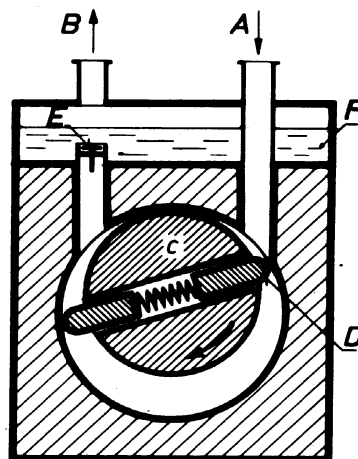
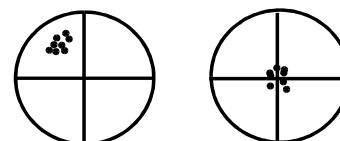


Schéma rotační olejové vývěvy
A - sací potrubí, B - výfukové potrubí, C - válcový rotor, D - šoupátka, E - pojistný ventil, F - vsrtna oleje

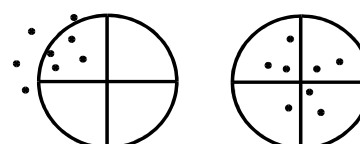
MĚŘENÍ, PŘESNOST, SPRÁVNOST, PLATNÉ ČÍSLICE

Měření každé fyzikální veličiny je spojeno s určitou nepřesností – chybou. Opakovaná měření se od sebe liší – drobné odchylky jsou obvykle na posledním místě výsledku.



Přesné, nesprávné

Přesné, správné



Nepřesné, nesprávné

Nepřesné, správné

Přesnost = rozdíl mezi jednotlivými výsledky měření
závisí na schopnostech experimentátora
Správnost = rozdíl mezi výsledky měření a skutečnou hodnotou
závisí na kvalitě měřícího přístroje

Měření = Odečtení hodnot na stupnici + odhad posledního místa výsledku na desetinu nejmenšího dílku stupnice

Platné číslice = čísla odečtená ze stupnice + poslední odhadnuté místo

Chybu měření předpokládáme minimálně ± 1 posledního místa

Příklad:

Pravítko: nejmenší dílek 1 mm, odhad na 0.1 mm

výsledek např. 10.15 cm
nesprávný výsledek 10 cm má být 10.00 cm

10.15 ← Odhadnuto
na desetinu nejmenšího
dílků stupnice

↑
Odečteno ze stupnice

Platné číslice:

Nuly mezi desetinnou čárkou a první nenulovou číslicí *nejou* platné číslice

10.15 cm = 0.1015 m = 0.0001015 km vždy 4 platné číslice

Nuly za nenulovými číslicemi ve výsledku vyjádřeném desetinným číslem *jsou* platnými číslicemi

10.00 cm = 0.1000 m

Nuly na konci výsledku, který neobsahuje desetinnou čárku, MOHOU, ale NEMUSÍ být platnými číslicemi, záleží na přesnosti měření

Proto pro jednoznačnost se používá EXPONENCIÁLNÍ zápis: jedno místo před desetinnou čárkou, desetinná místa odpovídající přesnosti měření, exponent, jednotka.

Příklad:

$$10.15 \text{ cm} = 101500 \mu\text{m} = 1.015 \cdot 10^5 \mu\text{m}$$

Exaktní čísla nekonečný počet platných míst (nuly), nemají chybu měření

- počet lidí, pokusů, ...

- převodní faktory 1 týden = 7 dní 7.000000000
1 inch = 2.54 cm

- definice 0 °C = 273.15 K

Absolutní chyba měření nejméně +/- 1 na posledním místě

Relativní chyba abs. chyba/ výsledek . 100

Chyby

náhodné – statistické

hrubé

systematické

nesoustředěnost experimentátora při práci
např. nesprávná kalibrace

Operace s platnými číslicemi

Sčítání a odčítání: výsledek má tolik DESETINNÝCH míst jako má číslo s nejmenším počtem desetinných míst

Příklad:

Naměříme 2.5 cm pomocí cólstoku a 1.2 μm pomocí mikrometru
sečteme 2.5 cm s chybou ± 0.1 cm
 +0.00012 cm s chybou ± 0.00001 cm
výsledek není 2.50012 cm
ale 2.5 cm
protože chyba prvního měření převyšuje řádově hodnotu druhého měření

Pokud je jeden ze sčítanců celé číslo, výsledek nemá žádné desetinné místo, vyjma případu, kdy sčítanec je celé exaktní číslo

Násobení a dělení: výsledek má tolik PLATNÝCH číslic jako má číslo s nejmenším počtem platných číslic

$pV = nRT$ $p = 748 \text{ Torr} = 99.7 \cdot 10^3 \text{ Pa}$
 $V = 1254 \text{ ml} = 1.254 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$
 $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}$

$n = pV/RT = 5.04622 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 5.05 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Zaokrouhlování - zaokrouhlovat až konečný výsledek.

VÁŽENÍ

K určení hmotnosti se v chemické laboratoři používají různé typy vah. Nejčastěji se používají tzv. **předvážky** (váživost do 200 g s přesností na 0,01 g) na nichž se provádí i navažování na syntézy a **analytické váhy** (váživost do 200 g s přesností na 10^{-4} g).

Pro veškeré vážení platí základní pravidlo: **Chemikálie** (kapalné ani pevné) **nesmí přijít do přímého styku s miskami vah! Veškeré manipulace s chemikáliemi** (přidávání nebo ubírání) **se musí provádět zásadně mimo váhy!** Případné nečistoty na vahách je třeba okamžitě odstranit štětečkem nebo hadříčkou.

Postup při vážení na analytických jednomiskových vahách:

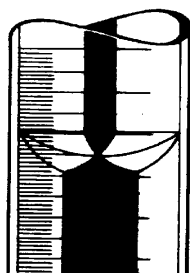
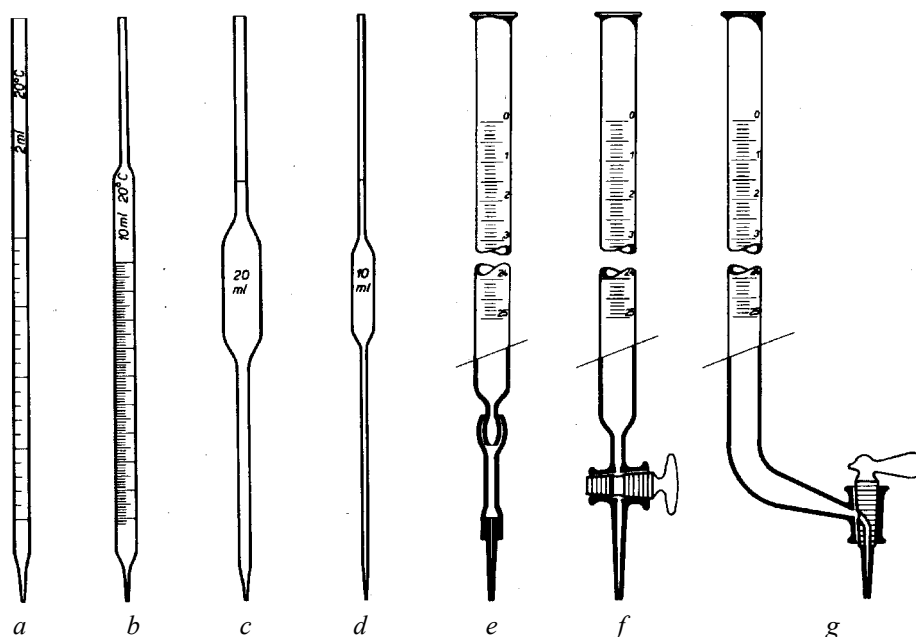
- 1) Zapneme hlavní vypínač vah (ON/OFF), počkáme až proběhnou diagnostické programy a objeví se údaj 0.0000 g.
- 2) Vážený předmět vložíme na misku analytických vah a zavřeme dvířka.
- 3) Vyčkáme na ustálení údaje hmotnosti.
- 4) Pokud navažujeme látku do nádoby, např. do lodičky pro analýzu, vytárujeme hmotnost lodičky tlačítkem TARE.
- 5) Po skončení vážení zavřeme dvířka vah.

MĚŘENÍ OBJEMŮ KAPALIN

K odměrování objemů kapalin slouží odměrné válce, pipety, byrety, pyknometry a odměrné baňky.

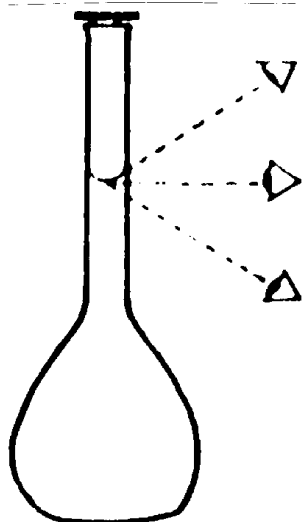
Odměrné válce se používají jen k přibližnému odměrování kapalin (např. pro syntézy).

Na přesnější měření objemů (pro analytické účely a pod.) se používají pipety (buď pouze pro určitý objem - obr. c, d, nebo dělené - obr a, b) a byrety u nichž je možno kohoutkem nebo pomocí tlačky regulovat vytékání kapaliny (obr. e, f, g).



Všechny tyto nádoby jsou kalibrovány na vylití - tzn., že z nich vyteče přesně vyznačený objem.

Při plnění pipet je třeba vždy dbát toho, aby ústí pipety bylo stále ponořeno pod hladinou kapaliny. Při jeho vynoření nad hladinu dochází k nasátí vzduchu do pipety, což může zapříčinit i vniknutí kapaliny do úst. Po nasátí kapaliny nad rysku označující požadovaný objem uzavřeme horní konec pipety ukazovákem - **!ne palcem!** a opatrným uvolňováním prstu po kapkách vypouštíme kapalinu. Při odečítání je nutno mít oko ve stejné úrovni se značkou. Odečítáme vždy spodní okraj menisku.



Jedovaté kapaliny a koncentrované kyseliny a zásady nenasáváme do pipety ústy. Plnění provádíme buď pomocí vodní vývěvy nebo injekční stříkačky. **Pipeta se nikdy nevyfukuje** - vždy se nechá pouze vytéct a její špička se oře o dno nebo o stěnu nádoby, do které kapalinu odměřujeme.

Byrety (slouží k regulovanému odběru kapaliny při titracích) jsou skleněné trubice opatřené dělicími značkami. Před výtokem je umístěn kohoutek nebo pružná hadička s tlačítkem. (Při plnění byret opatřených pryžovou hadičkou je třeba před započítáním titrace zmáčknutím tlačky odpustit trochu kapaliny, aby se odstranila vzduchová bublina při ústí byrety.)

Některé byrety mají pro lepší odečítání objemu zadní stěnu z bílého skla s modrým (tzv. Schelbachovým) pruhem ve středu.

Odměrné baňky stejně jako **pykometry** (obrázek je uveden v kapitole o stanovení hustoty) jsou kalibrovány na dolití - to znamená, že při jejich naplnění obsahují právě požadovaný objem. Hrdlo odměrných baňek je poměrně úzké, po celém obvodu opatřené ryskou. I zde je třeba plnit tak, aby se spodní okraj menisku dotýkal rysky a při plnění mít oko v úrovni rysky.

Veškeré odměrné nádoby je v současné době kalibrováno na teplotu 20°C (teplota je stejně jako objem vždy na nádobě vyznačena).

STANOVENÍ FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ SLOUČENIN

K dokonalé charakterizaci sloučeniny je třeba stanovit některé její fyzikální vlastnosti. K nejdůležitějším patří: index lomu světla, body tání a varu a hustota. Všechny tyto fyzikální konstanty mohou současně sloužit jako kritéria čistoty zkoumaných látek. Látku lze považovat za čistou, jestliže se její fyzikální vlastnosti při opakování čistících operací jako je destilace, rekrystalizace, sublimace a pod. dále nemění.

Bod tání látky je teplota, při níž je tuhá látka v rovnováze se svou taveninou. Čisté látky mají ostrý bod tání.

Při obvyklých jednoduchých metodách používaných v laboratoři lze pozorovat intervaly bodu tání v rozmezí několika desetín až jednoho stupně Celsia. Malé znečištění snižuje mnohdy významně bod tání, a to i tehdy, jestliže znečištěniny mají bod tání vyšší. (Provedení stanovení bodu tání viz. úloha 15).

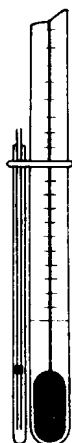
Bod varu je na rozdíl od bodu tání značně závislý na tlaku a jeho stanovení je spojeno s většími obtížemi než stanovení bodu tání.

Nejčastěji bývá jako bod varu označován interval pozorovatelný při destilaci určité látky. Přitom mohou nastat odchylky od správné hodnoty přehřátím par kapaliny, nevhodnou velikostí aparatury, špatným umístěním teploměru nebo nepřesným měřením tlaku (např. chybný údaj na manometru při měření podtlaku). Proto v literatuře často nalézáme pro tutéž látku různé údaje.

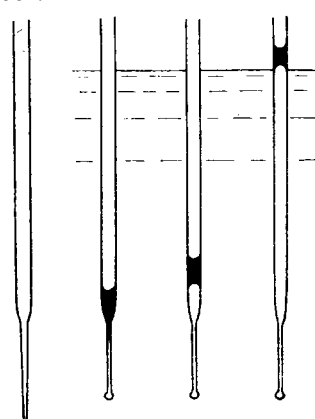
Vliv přítomnosti nečistot na bod varu destilované látky velmi závisí na charakteru nečistoty. (Např. značný vliv mají zbytky těkavých rozpouštědel.) Většinou se však malé znečištění projeví na bodu varu méně než na bodu tání. Ze všech těchto důvodů nemá bod varu pro charakterizaci nějaké látky jako kritérium její čistoty takový význam jako bod tání.

Přesné stanovení bodu varu je možné pomocí ebulliometrů. Vpodstatě v nich zahříváme kapalinu pod zpětným chladičem k varu a stanovíme tuto teplotu. Ztráty tepla jsou vyloučeny vhodnou konstrukcí přístroje. Nevýhodou je obvykle větší množství vzorku (nejméně několik cm^3).

obr. A



obr. B

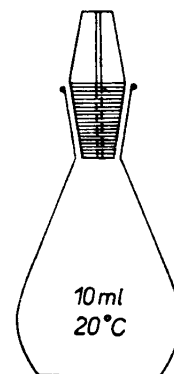


Mnohem menší množství vzorku postačí ke stanovení bodu varu podle Siwoloboffa (obr. A) nebo Emischa (obr. B). U první metody umístíme vzorek do trubičky s průměrem asi 6 mm. Do kapaliny vložíme varnou kapiláru se zátavem asi 1 cm vzdáleným od spodního konce (zátavení musí být pod hladinou zkoumané kapaliny). Celek připevníme gumovým proužkem k teploměru a dáme do bodotávku. Po dosažení teploty blízké teplotě varu začínají z kapiláry unikat jednotlivé bubliny. Teplotu varu odečteme na teploměru v okamžiku, kdy z kapiláry vystupuje pravidelný proud bublinek, popř. v okamžiku, kdy se při ochlazení proud bublinek přeruší a kapalina vnikne do kapiláry (což je často lépe vidět).

Podle Emischa stanovíme bod varu ve stejné kapiláře jako bod tání. Vytáhneme ji v plameni do jenné, asi 2 cm dlouhé špičky a nabere do ní stopu látky. Potom otevřený konec kapiláry zatavíme tak, aby v něm zůstala malá bublinka vzduchu. Při zahřívání v bodotávku se bublinka zvětšuje a vytlačuje kapku v kapiláře. Jako bod varu odečteme teplotu, při které je kapka vytlačena do stejné úrovně s hladinou kapaliny v lázni. Přesnost obou metod stanovení bodu varu je asi 1 až 2 stupně.

Hustota

Stanovení hustoty pyknometrem se provádí následujícím způsobem: Nejdříve je třeba zvážit čistý a suchý pyknometr s přesností na 0,0001 g. Pak je nutno pyknometr naplněný příslušnou kapalinou uzavřít citlivým vtlačení kapilární zátky a otočit je do označené polohy. Při plnění nesmí v pyknometru zůstat žádné vzduchové bubliny a teplota kapaliny má být přibližně stejná jako bude při vážení (v žádném případě nesmí být vyšší). Objem kapaliny se značně mění v závislosti na teplotě, pyknometr se proto temperuje v termostatu. Kapalína, která vystoupí z kapiláry musí být odsáta filtračním papírem. Po osušení lze pyknometr zvážit. Pro výpočet hustoty (g/cm^3 při příslušné teplotě (t) platí vztah:



$$d^t = \frac{G - G_0}{V_t} + 0,0012$$

G = hmotnost pyknometru se zkoumanou látkou na vzduchu

G_0 = hmotnost pyknometru na vzduchu

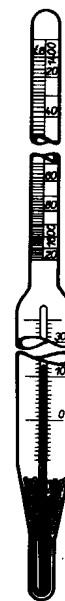
V_t = objem pyknometru při teplotě měření

(Hodnota 0,0012 je hustota vzduchu, kterou je nutno připočítat k hustotě vypočtené, protože pyknometr byl zvážen plný vzduchu.)

Běžně se ke zjištění hustoty roztoků používají hustoměry. Práce s nimi je rychlá a jednoduchá a poskytuje dostatečně přesné výsledky.

Hustoměry jsou duté skleněné trubice na obou koncích uzavřené a na jednom konci zatížené rtuti nebo olověnými broky a opatřené stupnicí, na níž lze přímo odečítat hustotu měřených kapalin.

Hustotu kapalin měříme tím způsobem, že hustoměr ponoříme opatrně do kapaliny ve skleněném válci a odečteme na stupnici dolní část menisku kapaliny. Hustoměr se musí v kapalině volně vznášet a měřená kapalina musí být vytemperována na teplotu, jež je pro daný hustoměr předepsána. Pokud používáme hustoměru s rovnoměrným dělením, s tzv. stupnicí Bauméovou (°Bé), vyhledáme odpovídající hustotu podle naměřené hodnoty °Bé v tabulkách.

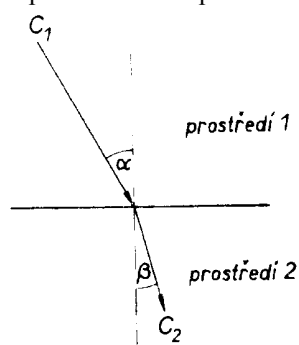


Refraktometrie

K identifikaci kapalné látky a stanovení její čistoty je možno použít také index lomu (n). Pro lom monochromatického světla na rozhraní dvou prostředí platí podle Snellova zákona:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} = n$$

c_1, c_2 = rychlost světla v prostředí 1 nebo 2; α, β jsou úhly, které svírá paprsek s kolmicí vztyčenou k rovině dopadu v místě dopadu.



Jako prostředí, k němuž vztahujeme naměřený index lomu, slouží obecně vzduch. (Index lomu značně závisí na teplotě.) Mění se i se změnou vlnové délky použitého světla. Obvykle je uváděn index lomu měřený při žluté spektrální čáře sodíku (linie D = 589 nm). Teplota při měření a spektrální čára se udávají jako indexy, např. n_D^{25} .

Standardním přístrojem pro laboratorní stanovení indexu lomu je Abbéův refraktometr. Je konstruován na principu měření mezního úhlu úplného odrazu na rozhraní a udává indexy lomu i při měření za denního světla (polychromního) v hodnotách odpovídajících sodíkové linii D. Pro jeho měření potřebujeme jen několik kapek látky. Přesnost stanovení je 0,0001.

Občas je nutno kontrolovat seřízení refraktometru změření látky o přesně známém indexu lomu (např. destilované vody $n_D^{25} = 1,3330$) a upravit nastavení

přístroje.

Při přesném měření indexu lomu se udržuje za využití termostatu i konstantní teplota (s přesností na 0,2°C). Obvykle se měření provádí při 20 nebo 25°C.

U roztoků se mění index lomu v závislosti na jejich koncentraci. Z tohoto důvodu se refraktometrie využívá i ke stanovení koncentrace roztoků, ke zkoušení čistoty a pod.

PŘÍPRAVA ROZTOKŮ

Příprava roztoků je pro experimentálního chemika velmi důležitá, poněvadž s nimi pracuje nejen při analýzách, ale i při preparativní přípravě nejrůznějších látek, při stanovování mnoha fyzikálně chemických konstant a pod.

Koncentrace roztoků, tj. poměrné zastoupení jednotlivých jeho složek, se vyjadřuje nejčastěji hmotnostními procenty, tj. počtem gramů složky ve 100 g směsi. V některých případech může být koncentrace udána také objemovými procenty, tj. počtem cm^3 složky ve 100 cm^3 směsi. V technické praxi je možné se často setkat i s vyjádřením koncentrace v gramech nebo miligramech rozpuštěné látky v 1 litru roztoku. Pro analytické účely se připravují roztoky molární. (Molární koncentrace je udána počtem molů látky, která je rozpuštěna v jednom litru roztoku.) Při práci s roztoky je třeba si uvědomit, že pouze koncentrace vztažená na hmotnost rozpouštědla nebo roztoku je konstantní při všech teplotách. Koncentrace vyjádřené pomocí objemu se mění s teplotou podle roztažnosti směsi. K přepočtení koncentrací hmotnostních na objemové je třeba vždy zjistit hustotu roztoku při uvažované teplotě. Mírou rozpustnosti látek je koncentrace jejich nasycených roztoků. Nasycený roztok určité

látky (při dané teplotě a tlaku) je takový roztok v němž se již za daných podmínek další podíl této látky nerozpustí. U tuhých látek je koncentrace obvykle vyjadřována počtem gramů rozpuštěné látky obsažené ve 100 g rozpouštědla.

Rozpustnost látek závisí na teplotě. Ke každému údaji o rozpustnosti látky v určitém rozpouštědle je proto třeba připojit i údaj o teplotě k níž se vztahuje.

Závislost změny rozpustnosti na teplotě je možno vyjádřit buď tabelárně nebo graficky pomocí tzv. křivek rozpustnosti. (Příklad takové křivky je uveden v úloze "Příprava dichromanu amonného konverzí".)

Různé látky se od sebe svou rozpustností v určitém rozpouštědle (např. ve vodě) mohou značně lišit. Rozdíly v rozpustnosti lze vyjádřit i slovně. Za rozpustnou bývá považována látka jejíž rozpustnost při 25° C je větší než 1 g na 100 g rozpouštědla. Je-li rozpustnost látky za stejných podmínek menší než 0,1 g je tato sloučenina považována za nerozpustnou. Látky s rozpustností mezi 0,1 a 1 g ve 100 g rozpouštědla jsou označovány jako částečně rozpustné.

FILTRACE

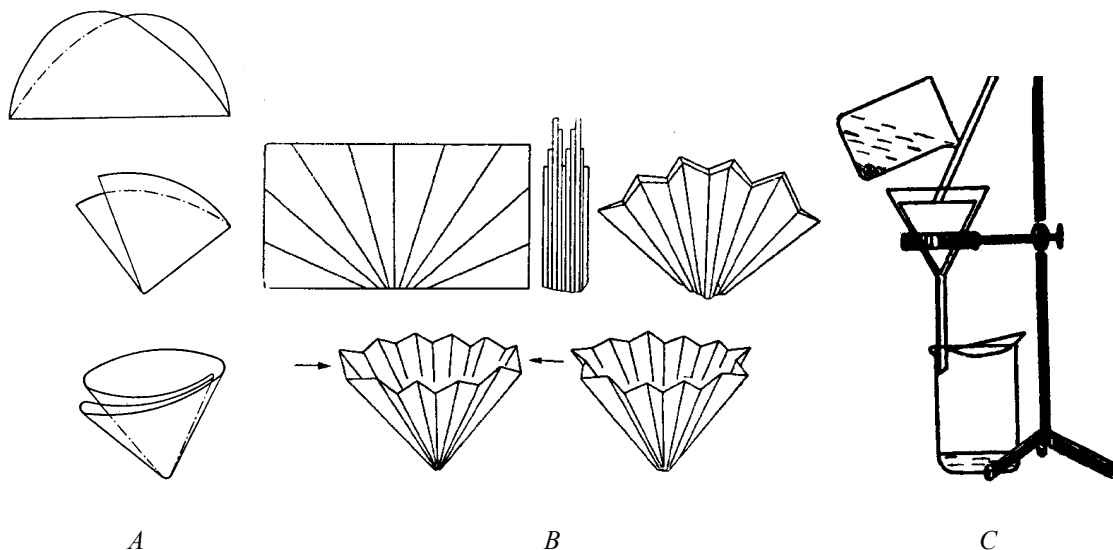
Filtrace je oddělování fází pomocí propustného materiálu, který dovoluje průchod pouze jedné z obou fází. Obvykle se pod pojmem filtrace rozumí oddělování pevné fáze od kapaliny nebo plynu.

Filtrace je v laboratoři velice běžnou operací. Nejčastější je filtrace kapalin, prováděná buď za účelem zbavení kapaliny mechanických nečistot, nebo k izolaci pevné složky (např. při krystalizaci).

Filtrační materiál je určován chemickým charakterem filtrovaného roztoku. Může to být neklížený, tzv. filtrační papír i pórovitá skleněná nebo porcelánová frit, vrstva azbestu nebo skelné vaty a pod. Rychlost filtrace závisí na ploše a vlastnostech filtračního prostředí, na počtu a velikosti pórů, na tlaku a teplotě při filtraci, na povaze sraženiny i na viskozitě filtrované kapaliny.

Základní pomůckou při filtraci v laboratorním měřítku je filtrační nálevka, do níž se vkládá vhodně složený papírový filtr. (Filtrační papír se zhotovuje s různou velikostí pórů.)

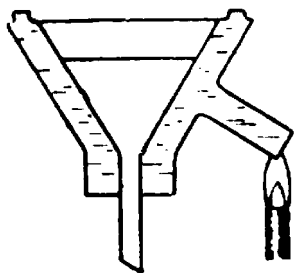
Filtr se zhotovuje ze čtverce filtračního papíru složeného pravouhle na čtvrtiny a sestřiženého do tvaru kruhové výseče (obr. A). Rozevřením takto upraveného papíru vzniká kuželový filtr, který je z jedné poloviny trojnásobný a z druhé jednoduchý.



Tento tzv. hladký filtr filtruje pouze špičkou (a poměrně pomalu). Rychleji pracuje filtr skládaný (nazývaný též francouzský). Připraví se z kruhové výseče (zhotovené stejně jako v předchozím případě), roložené na tvar polokruhu, která je vějířovitě překládána směrem od středu k obvodu (obr. B). Při skládání francouzského filtru je třeba dbát, aby při několikerém překládání nedošlo k poškození filtru ve špičce. (Je proto nutné, aby jednotlivé záhyby neprocházely jedním bodem.) Před vložením do nálevky se doporučuje složený filtr rozevřít a obrátit tak, aby původně vnější stěna filtru tvořila stěnu vnitřní. Tím je možno předejít znečištění filtrátu vlákny papíru, které se při přehýbání mohou uvolnit z jeho povrchu (případně i nečistotami uvolněnými při výrobě filtru z rukou).

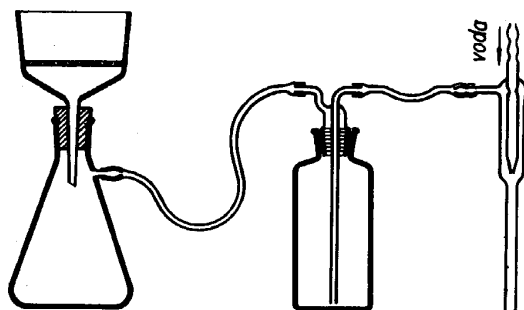
Skládaný filtr se opírá o stěnu nálevky jen hranami, čímž se zvětší filtrační plocha. Filtrace francouzským filtrem je podstatně rychlejší než filtrace hladkým filtrem téhož průměru.

Nálevka s filtrem (obr. C) se vkládá do filtračního kruhu připevněného na železném stojanu. Pod ní je umístěna nádobka sloužící k zachycování filtrátu. Stonek nálevky se při filtraci dotýká špičkou svého šikmo seříznutého stonku stěny nádoby (přibližně ve dvou třetinách její výšky). Filtrát pak klidně stéká po stěně nádoby a nevystříkuje.



Pro horké roztoky, u nichž hrozí, že se při ochlazení část rozpuštěné látky vyloučí na filtru je nutno používat nálevky s vyhříváním pláštěm. Na obrázku je nálevka pro filtraci za horka opatřená vyhříváním vodním pláštěm. (Některé typy těchto nálevek bývají vyhřívány elektricky.)

Při filtraci naléváme roztok na filtr po skleněné tyčince (obr. C), která se ve vhodném úhlu přiblíží ke stěně filtru. Proud kapaliny je vždy třeba směřovat portí místu, kde je papírová vrstva trojitá. (Sníží se nebezpečí protření filtru.) Filtr se plní vždy několik milimetrů pod okraj. Při filtraci sraženiny je vhodné nechat ji usadit u dna kádinky a na filtr nejprve nalévat čirý matečný roztok, který rychle protéká ještě nezaneseným filtrem. Teprve nakonec se ve zbytku kapaliny tyčinkou rozvíří sraženina a vše se nalije na filtr. Při promývání se sediment nejříve pomocí stříčky spláchne do spodní části filtru. Proud vody je třeba řídit od okraje filtru k jeho špičce. Promývání se provádí tak dlouho, až je reakce filtrátu negativní na látku přítomnou v matečném roztoku. (Důkaz se provádí citlivým činidlem v malém podílu filtrátu.)



Urychlení filtrace lze dosáhnout umělým odsáváním vzduchu z prostoru pod filtrem. Pro filtraci za sníženého tlaku se používá tzv. Büchnerových nálevek, nučí nebo filtračních kelímků. Tato zařízení se upevňují v hrdle odsávací baňky pryžovými zátkami nebo pryžovými vložkami. Mezi odsávací baňku a vývěvu je nutno zařadit pojistnou láhev, která zabrání vniknutí vody z vývěvy do odsávací baňky nebo naopak přeběhnutí kapaliny z plné baňky do vývěvy. Büchnerovy nálevky jsou porcelánové, jejich dno je jemně děrováno a používá se jich při oddělování

velkého množství tuhé fáze. Na dno nálevky se vkládá kruh z filtračního papíru, který musí překrýt všechny otvory, nesmí se však ohýbat podle stěn nálevky. (Vznikly by průduchy jimiž by do filtrátu přecházela i část pevného podílu.)

Nuč je skleněná nálevka opatřená fritou. Na tomto zařízení je možno filtrovat i silně korozivní kapaliny (např. silně kyselá roztoky), které by mohly narušit strukturu filtračního papíru. Po použití je nutno nuč vyčistit tak, že její stonek je připojen pomocí pryžové hadice na vodovodní kohoutek. (Kapalina proudí při promývání v opačném směru než při filtraci.) Nučí lze rovněž prosávat roztok, který má schopnost rozpouštět zbytky sraženiny ulpělé na povrchu filtru. Před uložením do sušárny je vhodné ještě nuč promýt destilovanou vodou.

Dekantace - je jednoduchý způsob oddělování a čištění sraženiny používaný při chemických syntézách v laboratoři i v průmyslu. Je založen na tom, že sraženina v soustavě se nechá usadit a kapalina nad ní se odtáhne nebo opatrně odlije. K pevnému podílu se přidá další rozpouštědlo, sraženina se v něm rozvíří a po jejím usazení se kapalina opět odlije. Celý pochod je možno opakovat podle potřeby i několikrát. Dekantace se používá při promývání málo rozpustných pevných látek. Promytí sedimentu je rovnoměrnější nežli při promývání pevné látky na filtru, kde kapalina obvykle neprotrpne stejnou měrou ke všem částicím látky.

Dekantační nádobu je vhodné během usazování postavit šikmo - zmenší se tím nebezpečí, že zvíříme usazenou látku. Na závěr čištění obvykle poslední zbytky kapaliny odstraníme filtrací.

KRYSTALIZACE

Krystalizace je proces vylučování pevné fáze z taveniny nebo rozpuštěné pevné látky z roztoku. Dále bude diskutována pouze krystalizace z roztoku, což je jedna ze základních metod čištění pevných látek.

Čištění látky krystalizací spočívá v jejím rozpuštění ve vhodném rozpouštědle, vyčištění roztoku filtrací a opětné vyloučení látky z roztoku v krystalické formě. Krystaly lze z roztoku získat buď jeho pouhým ochlazením nebo je nutno nejříve roztok tzv. zahustit ke krystalizaci - to znamená odpařit z něj takové množství rozpouštědla až se na povrchu začne tvořit jemná blanka krystalků. V ideálním případě se vyloučí čistá látka a nečistoty zůstanou v roztoku (t.j. v matečném louhu). Tento ideální případ však nastává poměrně zřídka a proto je krystalizaci nutno několikrát opakovat, případně použít krystalizace frakční (viz dále).

Aby látka krystalizovala z roztoku, musí být porušena fázová rovnováha dané soustavy, tj. roztok musí být přesycen. Dále je pro krystalizaci nutné, aby vznikla nepatrná krystalizační centra (jádra), jež pak narůstají v krystaly. Vlastní pochod krystalizace se tak skládá jednak z tvorby jader, k níž dojde porušením fázové rovnováhy roztoku (ochlazením na teplotu nižší než je mez nasycenosti), jednak z růstu krystalů na vytvořených jádrech. Tvorba jader závisí na intenzitě chlazení, na rychlosti a způsobu míchání, na teplotě, na vlastnostech látky a také na nečistotách obsažených v roztoku. Je známo, že vznik velkého počtu jader je podporován rychlým ochlazením, energickým mícháním a malou molární hmotností rozpuštěné látky. Počet vznikajících jader se projevuje na tvaru a velikosti krystalů. Při malém počtu jader se pomalu tvoří velké krystaly s plně vyvinutými plochami; velký počet krystalizačních center podmiňuje naopak vznik drobných krystalů se špatně vyvinutými plochami.

Jemné krystaly zadržují na svém povrchu mnoho matečného louhu, špatně se filtrují a promývají. U velkých krystalů hrozí naopak nebezpečí zadržení matečného louhu v eventuelních dutinách. Pro získání čisté látky je proto důležité i udržení přiměřené zrnitosti krystalů.

Některé látky mají sklon k tvorbě přesycených roztoku, to znamená, že ani po přestoupení meze rozpustnosti (např. ochlazením) látka nekrystaluje. V takovém případě stačí někdy k vyvolání krystalizace tření stěny kádinky ostrohrannou skleněnou tyčinkou. Když i to selhává je možno vyvolat krystalizaci naočkováním, tj. vhozením několika krystalků látky do roztoku.

Doba trvání krystalizace je velmi různá a nelze ji všeobecně předepsat. V některých případech stačí pouze vyčkat na ochladnutí roztoku, jindy je nutné ponechat roztok při nízké teplotě řadu dní.

Výsledek krystalizace rovněž závisí na správné volbě rozpouštědla. Při jeho výběru je třeba brát v úvahu, že každá látka se nejlépe rozpouští v rozpouštědlech, která jsou jí chemicky nejpříbuznější. (To ovšem nemusí ještě znamenat, že z tohoto prostředí bude látka dobře krystalizovat.) Důležitým požadavkem při volbě rozpouštědla je to, aby rozdíl rozpustností za horka a za studena byl co největší. V případě, že se takové rozpouštědlo nepodaří nalézt, je nutno část rozpouštědla odstranit odpařením. (Přílišné odpaření rozpouštědla není však žádoucí, protože se tím čistící efekt krystalizace snižuje.) Odpaření rozpouštědla lze provést několika způsoby:

- Volným odpařením na vzduchu nebo v exsikátoru. Tento způsob se obvykle používá jen pro rozpouštědla s nízkým bodem varu.
- Odpařením na vodní 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. Tento způsob je nejekonomičtější (regenerace rozpouštědla) a nejsprávnější z hlediska bezpečnostního a zdravotního (páry neodpařujeme do ovzduší).

Z roztoku je možno získat krystalickou látku též vysrážením. Provádí se tak, že k původnímu roztoku se přidá jiné rozpouštědlo v němž je rozpuštěná látka nerozpustná. (Důležitou podmínkou ovšem je, že musí být s původním rozpouštědlem mísitelné.) Přídavek přílišného množství srážecího rozpouštědla může však často vést k vyloučení látky v mazlavé nebo olejovité formě.

Získané krystalky se od matečného louhu oddělují filtrací na nuči nebo na Büchnerově nálevce. Před započítím filtrace je nutno filtr smočit rozpouštědlem a zahájit odsávání. (Filtr tak přilne k Büchnerově nálevce.) Vlastní filtrace se pak provádí bez přerušování odsávání. Při filtraci velkých objemů, při níž těžký krystalizát leží u dna, je vhodné zprvu přes filtr přelít čirý matečný luh, a teprve potom převést na filtr i krystaly se zbytkem kapaliny. Zbytky krystalů lze z kádinky na filtr převést částí filtrátu. Pro úplné odstranění matečného louhu z filtračního koláče je většinou třeba krystaly na filtru "vymáčkat". Pro pěchování je možno použít obrácenou skleněnou zátku nebo tyčinku s rozšířeným koncem. Je nutno věnovat pozornost tomu, aby vrstva sedimentu na filtru nepopraskala, protože vzniklými štěrbinami vniká vzduch do odsávačky a účinnost odsávání se zmenšuje.

Po dokonalém odkapání matečného louhu je nutno jeho poslední zbytky odstranit promytím krystalů. Většinou se promývání provádí malým množstvím rozpouštědla z něhož byla krystalizace prováděna. Při promývání je třeba dbát značné opatrnosti, zvláště tehdy, je-li produkt v rozpouštědle dobře rozpustný. V tomto případě může totiž dojít ke značným ztrátám produktu. Nejdokonalejšího promytí lze dosáhnout, je-li produkt na filtru (při odpojení vývěvě) promíchán s čistým rozpouštědlem, které je pak znovu odsáto. Promývání je vhodné (pokud to situace dovoluje) několikrát opakovat. Je známo, že dokonalejšího promytí lze dosáhnout např. trojnásobným promytím 100 cm³ rozpouštědla než užitím 300 cm³ jednorázově. Anorganické látky se většinou na závěr promývají ethanolem a pak etherem, protože tím lze dosáhnout vysušení preparátu (proudem vzduchu na filtru) během několika minut. (Použité rozpouštědlo nesmí s látkou na filtru chemicky reagovat.)

Matečné louhy po první krystalizaci obsahují většinou ještě značné množství produktu. Je-li produkt cenný je vhodné krystalizaci opakovat (zahuštěním matečných louhů).

Je třeba též upozornit, že i když u většiny látek rozpustnost s teplotou stoupá, existují též látky jejichž rozpustnost je v určitém rozpouštědle prakticky nezávislá na teplotě, případně i látky jejichž rozpustnost s rostoucí teplotou klesá. Vzestupný, či klesající charakter křivky rozpustnosti těsně souvisí se znaménkem

rozpuštěcího tepla příslušné látky. Je-li rozpouštění dané látky dějem endotermickým, rozpustnost této látky se vzrůstající teplotou stoupá - u dějů exotermických naopak klesá.

Závěrem je třeba se ještě zmínit, že některé krystalické látky obsahují ve své krystalové mřížce molekuly rozpouštědla (tvoří tzv. solváty). U anorganických látek se samozřejmě nejčastěji jedná o krystalovou vodu.

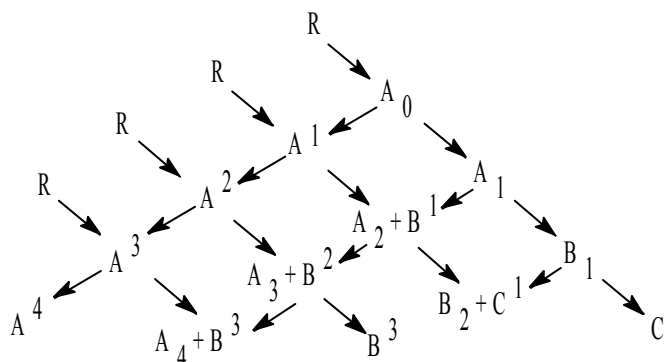
Solváty mají obvykle nižší (a u anorganických sloučenin značně nižší) bod tání než tytéž látky bez krystalového rozpouštědla. Zahříváním je možno rozpouštědlo ze solvátu odstranit (někdy však při tom může dojít i k rozkladu látky samotné).

FRAKČNÍ KRYSTALIZACE

Při předešlém výkladu o krystalizaci bylo předpokladem, že dochází k oddělení látky od menšího množství znečištěniny (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 trojúhelníka) 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.

ZONÁLNÍ TAVBA

V roce 1952 byla navržena pro výrobu některých kovů vysokého stupně čistoty metoda zonální tavby. Tato metoda je aplikovatelná i na jiné látky, které jsou dostatečně termostabilní při teplotách tání.

Čištěná látka je naplněna do trubice ze žáruvzdorného materiálu, která se postupně posunuje úzkým vyhřívaným pásmem. V něm dochází k roztavení úzké vrstvy (pásma, zóny) látky. Po průchodu tavicí zónou kapalně pásmo ochlazením opět tuhne, přičemž se nejdříve vylučuje nejvýše tající čistá složka, zatímco nečistoty se stále hromadí v tavenině a pohybují se s ní. (Tento postup může být také použit k zakoncentrování látky, která byla v původní směsi jen v malém množství.) Opakováním celého pochodu nebo použitím více tavicích pásem je možno látku prakticky úplně zbavit nečistot.

Výhodou této metody je její vysoká čistící účinnost a jednoduchost (v porovnání např. s krystalizací), nevýhodou je její časová náročnost.

SUŠENÍ

Sušení je operace užívaná k odstranění vody a vodních par z pevných, kapalných nebo plynných látek. Před provedením reakce je totiž často třeba vysušit jednotlivé složky reakční směsi, protože celá řada reakcí je

přítomností i malých množství vody nepříznivě ovlivňována. Sušení je také často konečnou operací při izolaci chemického individua.

K sušení plynů, kapalin i pevných látek se velmi často používá chemických činidel odnímajících vodu. Podle způsobu, jak vážou při sušení vodu je lze rozdělit na:

- hygroskopické látky, které za podmínek sušení vytvářejí hydráty; jsou to bezvodé soli nebo jejich nižší hydráty, které ve styku s vodou přecházejí na vyšší hydráty (např. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 , Na_2SO_4 , CuSO_4 , KOH)
- látky, které odstraňují vodu ze sušené látky chemickou reakcí (např. P_4O_{10} , B_2O_3 , BaO , CaO , Na , K)
- látky poutající vodu fyzikální adsorpcí (např. silikagel, Al_2O_3 , molekulová síta).

Je třeba, aby sušidlo mělo co největší sušící účinnost a sušící kapacitu. Účinností se rozumí dosažitelný stupeň vysušení dané látky; kapacita je definována jako množství vázané vlhkosti na hmotnostní jednotku činidla. Je rovněž nutné, aby bylo sušidlo za podmínek sušení stálé, inertní k sušené látce, působilo dostatečně rychle a mělo pro daný způsob sušení vhodnou formu.

Sušení plynů

Vysokého stupně vysušení plynů je možno dosáhnout ochlazením na dostatečně nízkou teplotu. Nejběžnějším způsobem sušení je však jejich prohánění trubicemi s chemickými sušícími činidly. Stupeň vysušení je závislý na tloušťce vrstvy sušícího činidla a dobrém styku plynu s ním. Sušení pevnými činidly (např. P_4O_{10}) se provádí v sušících trubicích a věžích. Při jejich plnění je třeba dbát především stejnoměrného rozložení činidla, aby se nevytvořily kanálky, kterými by procházel plyn bez dostatečného styku se sušidlem. Z důvodu dobrého styku plynu se sušidlem je dobré používat svislé sušící trubice.

K sušení plynů kapalnými sušícími činidly, např. kyselinou sírovou, se užívá různých typů promývacích nádob. I zde je třeba dbát, aby styk plynů s činidlem byl dokonalý a aby plynem nebyly unášeny kapénky sušící kapaliny.

Je-li plyn přes sušící zařízení zaváděn do kapaliny je nutno zařadit mezi zařízení a kapalinu pojistnou nádobu, aby při případném poklesu tlaku kapalina nevnikla do sušící soustavy.

Sušení kapalin

I když je v anorganické syntéze nejběžnějším rozpouštědlem voda, celá řada reakcí se provádí i v nevodných prostředích.

Je známa celá řada způsobů sušení kapalin (např. azeotropní destilace, vysolování a pod.). Zde však bude diskutováno pouze sušení pomocí sušících činidel.

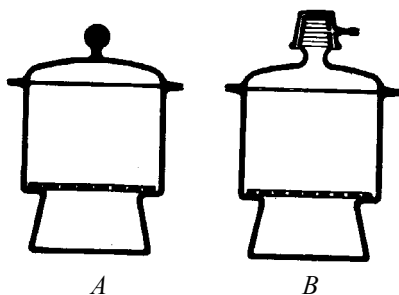
Sušení se obvykle provádí tak, že ke kapalině je přidáno příslušné množství sušícího činidla, které je pak třeba nechat několik hodin působit. V průběhu sušení je dobré sušenou kapalinu občas protřepat, aby styk kapaliny se sušidlem byl co nejlepší. Je třeba používat pouze přiměřené množství sušidla, aby nedocházelo ke zbytečným ztrátám sušené kapaliny. (Při sušení dochází k zachycení části kapaliny v sušidle.)

Po ukončení sušení se kapalina od sušidla oddělí odlitím nebo filtrací. Je třeba ještě připomenout, že sušící činidlo musí být k sušené látce inertní a nesmí se v ní rozpouštět.

Sušení pevných látek

Sušení pevných látek se ve velké většině případů zakládá na odpařování vlhkosti (ať už za normální nebo zvýšené teploty; za použití vakua nebo bez něj).

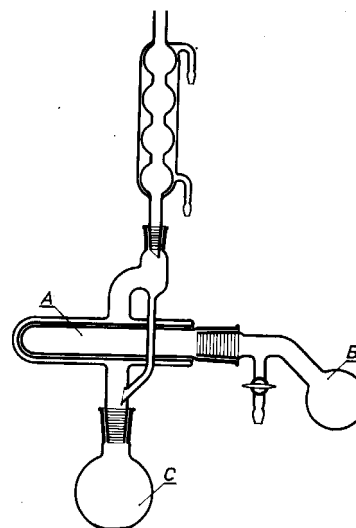
Před počátkem sušení je třeba vždy odstranit co největší množství vody mechanicky, např. dokonalým odsátím, vylišováním a pod. Nejjednodušší způsob sušení je rozprostření sušené látky v tenké vrstvě na filtračním papíru, či porcelánové misce na volném vzduchu. Je možné též provést sušení za zvýšené teploty v sušárně. Látku je třeba do sušárny vkládat na vhodné podložce (např. misce, hodinovém skle a pod.). V sušárně nikdy nesmějí být sušeny látky těkavé nebo látky se zbytky těkavých hořlavých organických rozpouštědel, jejichž páry by mohly se vzduchem vytvořit třaskavou směs.



K sušení látek nad chemickými činidly se používá exsikatorů (obr. A) případně vakuových exsikatorů (obr. B)

Dosažitelný stupeň vysušení je dán volbou sušicího činidla. V následující tabulce jsou uvedena některá sušidla:

sušidlo	zbylé mg H ₂ O v 1 litru suš. vzduchu (25 °C)
CuSO ₄ bezv.	1,4
CaCl ₂ bezv.	0,14 - 0,25
Mg(ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O	0,031
KOH	0,002
CaO	0,2
H ₂ SO ₄ - 98%	0,003
P ₄ O ₁₀	0,00002



Pro vakuové sušení menších množství látek za vyšších teplot je výhodný sušicí přístroj Abderhaldenův (nazývaný též "sušicí pistole"). Látka je vyhřívána parami vroucí kapaliny o vhodném bodu varu, kdežto sušidlo je ve zvláštní baňce mimo vyhřívání prostor.

DESTILACE

Destilace je dělicí pochod založený na rozdílu ve složení kapaliny a páry z ní vytvořené. Užívá se jí k dělení směsi kapalných (nebo zkapalněných) látek o rozličném bodu varu.

Při **jednoduché destilaci** 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 bodech varu přiměřeně velký (150° C). Při dělení směsi o menším rozdílu bodů varu složek je nutno použít **frakční destilace** (t. j. rozdělení destilátu na několik frakcí, které je nutno pro zvýšení účinnosti dělení redestilovat). Frakce jsou voleny podle bodu varu destilátu, který během destilace trvale stoupá. Tento pracný a zdoluhavý postup lze nahradit užitím destilačních kolon. V nich dochází k částečné kondenzaci par během postupu z destilační baňky do chladiče. Cílem takto provedené frakční destilace (rektifikace) je co nejintenzivnější styk odváděných par s kapalinou navrácenou zpět do baňky, aby za dosažení destilační rovnováhy byl destilát pokud možno co nejvíce obohacen těkavější složkou.

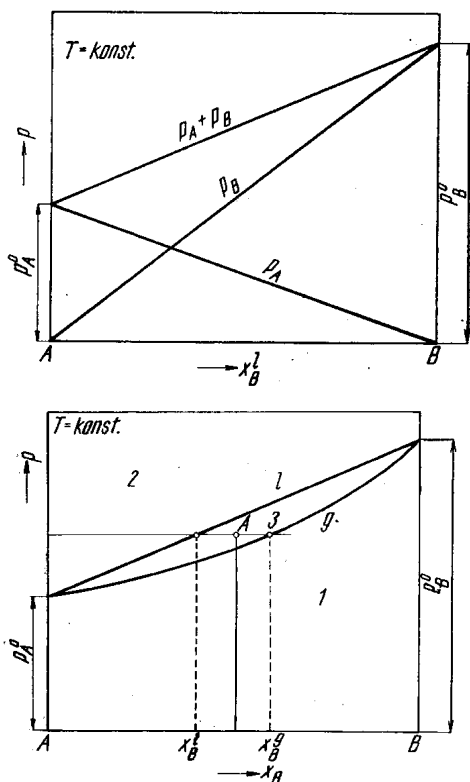
Destilace látek, které se při teplotě varu rozkládají se provádí za sníženého tlaku (vakuově). (Je nutno si uvědomit, že kapalina vře, jestliže se tlak jejích par rovná tlaku okolí. Sníží-li se tlak okolí, dojde k vyrovnání při nižší teplotě.)

K objasnění teoretických základů destilace bude použita soustava dvou neomezaně mísitelných kapalin. Je to dvousložková soustava o dvou fázích, kapalně a plynně, přičemž plynná fáze je tvořena pouze parami složek přítomných ve fázi kapalně (v plynné fázi není tedy přítomen vzduch).

Dvousložková soustava o dvou fázích má (podle Gibbsova zákona) dva stupně volnosti. Je možno tedy zvolit např. teplotu a složení kapalně fáze; tím je jednoznačně určen jak tlak soustavy (tj. rovnovážný tlak par nad kapalnou fází), tak složení plynné fáze.

Ideální soustava je taková dvousložková dvoufázová soustava v níž i kapalná i plynná fáze jeví ideální chování. Pro parciální tlaky par složek A a B (p_A a p_B) nad ideálním roztokem platí:

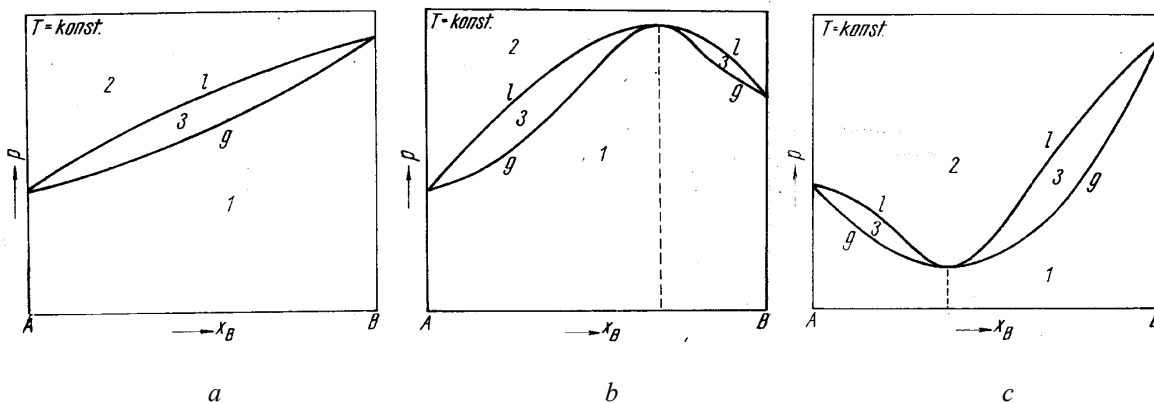
$$p_A = p_A^0 \cdot x_A, p_B = p_B^0 \cdot x_B$$



kde p_A^0, p_B^0 jsou tlaky nasycených par nad čistými kapalinami A a B; x_A, x_B jsou molární zlomky složek v kapalně fázi. Celkový tlak soustavy $p = p_A + p_B$ je tedy v ideálním případě lineární funkcí složení kapalně fáze. V ideální soustavě obsahuje plynná fáze ve srovnání s kapalnou vždy relativně více té složky, která je v čistém stavu těkavější. V izotermickém fázovém diagramu uvažované soustavy je možno vyznačit dvě křivky. Křivka l vyznačuje závislost celkového tlaku par na složení kapalně fáze (jež je v rovnováze s fází plynnou) - v ideálním případě je to přímka. Křivka g vyznačuje závislost celkového tlaku par na složení plynně fáze (jež je v rovnováze s fází kapalnou). Tyto dvě křivky rozdělují plochu fázového diagramu na tři oblasti. Souřadnice všech bodů oblasti 1 udávají hodnoty celkového složení soustavy x_B a celkového tlaku p , při nichž v soustavě existuje pouze plynná fáze. Obdobně souřadnice všech bodů oblasti 2 udávají hodnoty složení a tlaku soustavy, při nichž v soustavě existuje pouze fáze kapalná. Při takových hodnotách celkového složení soustavy a celkového tlaku, jež jsou dány souřadnicemi kteréhokoliv bodu oblasti 3, koexistují v soustavě plynná i kapalná fáze v rovnováze. Složení obou fází je dáno souřadnicemi průsečíků vodorovné přímky, proložené uvažovaným bodem oblasti 3 (např. bodem A), s křivkami l a g . (Tyto průsečíky určují složení plynně a kapalně fáze odpovídající tlaku určenému souřadnicí bodu A.) Celková množství obou koexistujících fází o složení x_B^l a x_B^g jsou přítom taková, aby celkové složení soustavy odpovídalo souřadnici uvažovaného

bodu oblasti 3 (tj. bodu A).

Soustavy reálné. 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. Stejně jako u ideálních soustav liší se i u soustav reálných složení plynně fáze od složení fáze kapalně, s níž je tato kapalná fáze v rovnováze. Ve fázových diagramech reálných soustav jsou tedy rovněž dvě křivky (l, g), které rozdělují plochu diagramu na tři oblasti. Podle charakteru a míry odchytky od ideálního chování dostáváme u reálných soustav v zásadě tři typy izotermních fázových diagramů (obr. a, b, c).

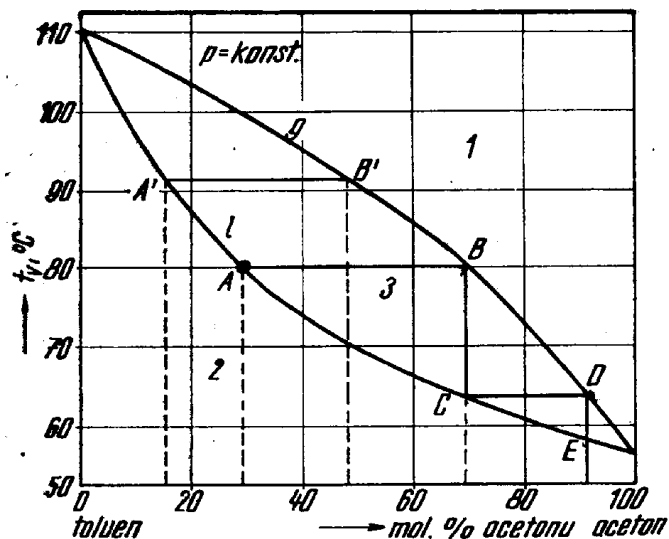


Kapalná směs odpovídající svým složením minimu nebo maximum křivky tlaku par se nazývá **azeotropická směs**. Jí přísluší za rovnováhy plynná fáze o stejném složení. Azeotropické směsi se vyznačují buď nejvyšším nebo nejnižším tlakem par (obr. b a c).

Charakter fázových diagramů jednotlivých soustav má velký význam pro možnost oddělování složek destilací.

Obdobou izotermických fázových diagramů jsou diagramy izobarické, které vyjadřují závislost teploty soustavy na jejím složení za konstantního tlaku. Jsou tvořeny rovněž dvěma křivkami. Křivka l vyjadřuje závislost teploty, při níž za daného tlaku v soustavě koexistují kapalná a plynná fáze (tj. závislost bodu varu směsné kapalně fáze na jejím složení). Křivka g vyjadřuje závislost této teploty na složení plynně fáze (tj. závislost bodu kondenzace směsné páry na jejím složení). Průběh křivek je ovšem opačný než v diagramu

izotermickém. Směs o nejnižším tlaku par má nejvyšší bod varu a naopak. Soustava s maximem na křivce tlaku nasycených par má na křivce bodu varu minimum a opačně.

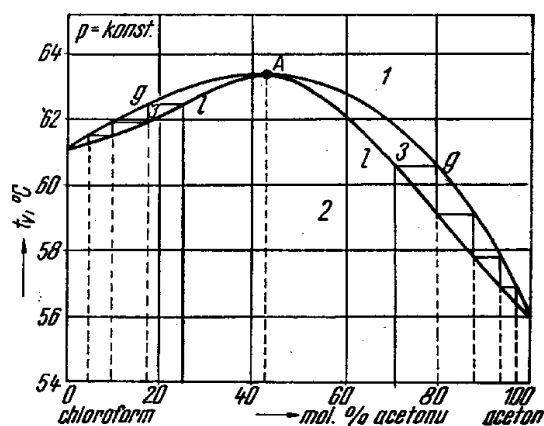
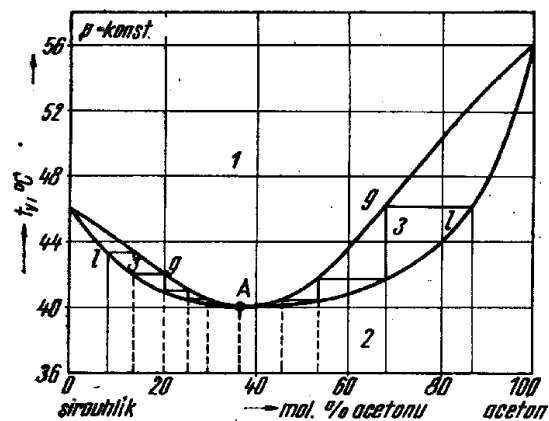


Na obrázku je znázorněn izobarický fázový diagram soustavy toluen-aceton. Je-li směs toluenu a acetonu odpovídající složením bodu A zahřáta při atmosferickém tlaku na 80° C, začne vřít. Plynná fáze, která ze směsi uniká (lze ji kondenzovat v chladiči) má složení dané bodem B. Je podstatně bohatší na aceton (niževroucí složka) než fáze kapalná. Odebíráním páry se vroucí směs obohacuje méně těkavou sloužkou (toluenum), a její bod varu stoupá. Současně dochází i k obohacování par toluenum. Po dostatečně dlouhém varu zůstává v baňce prakticky 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

bod varu je nyní dán bodem C. Je-li 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 (tzv. rovnovážnými destilacemi) by bylo možno nakonec dospět k velmi malému množství prakticky čistého acetonu.

V praxi se používá tzv. **frakcionovaná destilace**. Při tomto postupu se uvede směs jejíž složení je dáno např. opět bodem A k varu a vznikající páry se jímají tak dlouho, dokud bod 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 frakci, 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.

Postup použitý při destilaci směsi aceton - toluen lze aplikovat i na soustavy, které tvoří azeotropní směsi. Příkladem soustavy, jejíž izobarický fázový diagram má na křivce bodu varu minimum, je soustava sirouhlík - aceton. Po oddestilování téměř veškeré kapaliny zůstává ve varné baňce nepatrné množství buď prakticky čistého sirouhlíku, anebo prakticky čistého acetonu podle toho, zda výchozí kapalná směs obsahovala méně acetonu nebo více acetonu než směs azeotropická. (Její složení je udáno bodem v němž obě křivky diagramu procházejí minimem.) Mnohonásobně opakováním rovnovážnými destilacemi (a tedy i destilací frakcionovanou) lze dospět pouze k azeotropní směsi. Její složení již nelze destilací změnit (pára, která se z ní za varu tvoří, má stejné složení jako vroucí kapalina).



Soustava chloroform - aceton je příkladem azeotropické směsi s maximem bodu varu. (Tyto soustavy jsou méně časté.) Z izobarického diagramu je patrné, že po oddestilování téměř veškeré kapaliny zůstává ve varné

baňce vždy azeotropická směs, jejíž složení je dáno úsečkou bodu, v němž obě křivky procházejí maximem. Frakcionovanou destilací by bylo možno v tomto případě dospět buď k čistému acetonu nebo k čistému chloroformu, podle toho na které straně od maxima obou křivek leží bod, jemuž odpovídá složení kapalné směsi.

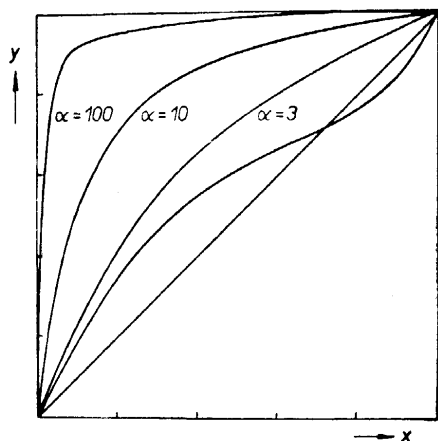
Jak již bylo uvedeno, nelze z azeotropické směsi oddělit některou ze složek v čistém stavu žádným z popsaných destilačních postupů. K oddělení složek je nutno použít jiných postupů (např. chemických). Například voda s ethanolem tvoří azeotropickou směs (o nejnižším bodu varu), která obsahuje 96% (váž.) ethanolu. Při přípravě absolutního ethanolu se voda obsažená v soustavě musí vázat např. bezvodým síranem měďnatým. Velmi důležité jsou azeotropické směsi anorganických kyselin s vodou, jejichž složení je dáno maximem na křivce bodu varu; jsou to např. 68% kyselina dusičná, 20,2% kyselina chlorovodíková a pod.

Je nutno si uvědomit, že azeotropické směsi mají pro danou soustavu konstantní složení, ovšem pouze při konstantním tlaku. Změní-li se vnější tlak (tj. probíhá-li destilace např. 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 praktického hlediska je vhodné definovat veličinu, která by charakterizovala oddělitelnost dvou kapalin. Tato veličina se nazývá **relativní těkavost** a je dána poměrem tlaků nasycených par čistých složek za teploty při níž se destilace provádí. Relativní těkavost se značí α :

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

α je tedy koeficient úměrnosti, který ukazuje stupeň obohacení parní fáze těkavější složkou. Aby číselná hodnota tohoto zlomku byla větší než 1, dává se do čitatele zlomku hodnota tlaku nasycené páry těkavější tj. níževarující složky.



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

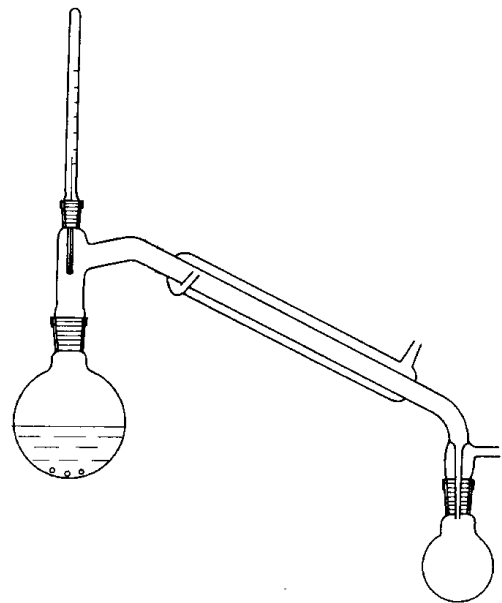
Čím více se liší body varu složek binární směsi (blížíci se chováním ideálnímu roztoku a čím je tedy hodnota α větší, tím má křivka vypuklejší tvar. Naopak při nízkých hodnotách α se křivka svým tvarem stále více podobá diagonále. V případě tvorby azeotropních směsí křivka rovnovážných stavů protíná 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.)

JEDNOTLIVÉ TYPY DESTILACÍ

Prostá destilace

Je vhodná k oddělování kapalin o značně rozdílné těkavosti (rozdíl v bodech varu asi 150°C a více). Aparatura pro tento typ destilace (viz. obr.) se skládá z tzv. frakční baňky, sestupného chladiče (směr pohybu chladicí vody je vyznačen šipkami) a předlohy. Při destilaci výševroucích kapalin (nad 160°C) je vhodné používat vzdušného chladiče. Aby nedocházelo k přehřívání destilované kapaliny a vzniku tzv. utajeného varu, vkládá se do baňky před začátkem destilace několik varných kaménků. Destilační baňku je třeba zahřívát tak, aby destilace probíhala pozvolna. Při rychlé destilaci je v baňce vyšší tlak a odečtená teplota neodpovídá bodu varu za atmosférického tlaku. Při destilaci čisté látky je teplota varu po celou dobu konstantní, nejvýš ke konci, kdy se páry poněkud přehřívají na stěnách destilační baňky, stoupá teplota o $1 - 2^{\circ}\text{C}$. Vzrůst teploty během destilace svědčí o tom, že přechází směs látek.

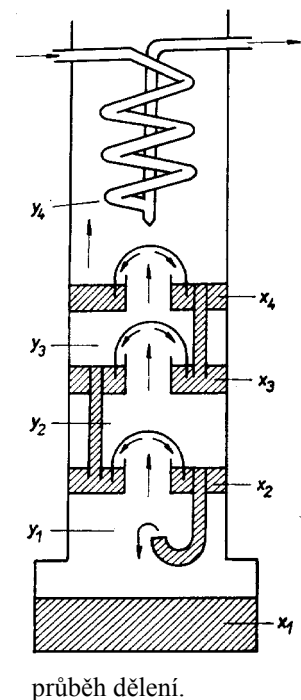
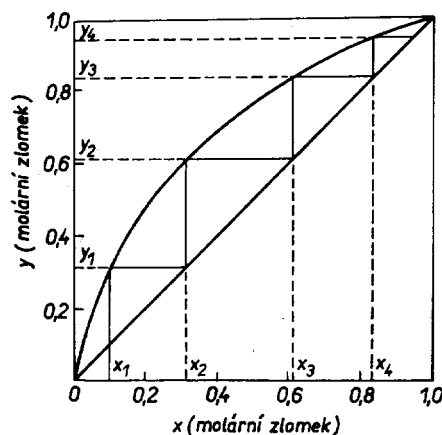
Jsou-li body varu jednotlivých složek bližší než 150°C , je dobré provádět frakční destilaci. Je-li rozdíl v bodech varu menší než 80°C , je nutné provádět frakční destilaci na koloně (tzv. rektifikaci).



Rektifikace

V destilační koloně se proti sobě pohybuje kapalina a pára (pára nahoru a kapalina dolů). Obě fáze jsou neustále ve vzájemném kontaktu. Tím dochází při průchodu kolonou k obohacování parní fáze o těkavější složku. (Čím výše v koloně se pára nachází, tím je bohatší na nížeovroucí složku.) Ve frakční baňce se zvyšuje koncentrace složky méně těkavé. Pro správnou dělicí funkci kolony je nutné, aby se část z celkově odpařeného množství kapaliny - C - vracela zpět (tvořila zpětný tok - reflux R). Jen část par je možno po zkonduování odebrat jako destilát D. Platí vztah $C = R + D$.

Jako teoretický dělicí stupeň s jehož pomocí je charakterizována účinnost kolony slouží tzv. teoretické patro. **Teoretické patro** je myšlená část kolony, která způsobí obohacení kondenzátu nížeovroucí složkou na koncentraci odpovídající termodynamické rovnováze kapalně a plynné fáze. Patra kolony můžeme zakreslit pro názornost do diagramu udávajícího závislost složení plynné fáze na složení kapalně fáze - vedle je schematicky znázorněna kolona a v ní vyznačen



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 připouští na vhodném místě kolony (nejčastěji blízko středu). Nížeovroucí složka se odebírá jako destilát z hlavy kolony (viz dále), kdežto výševroucí 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.

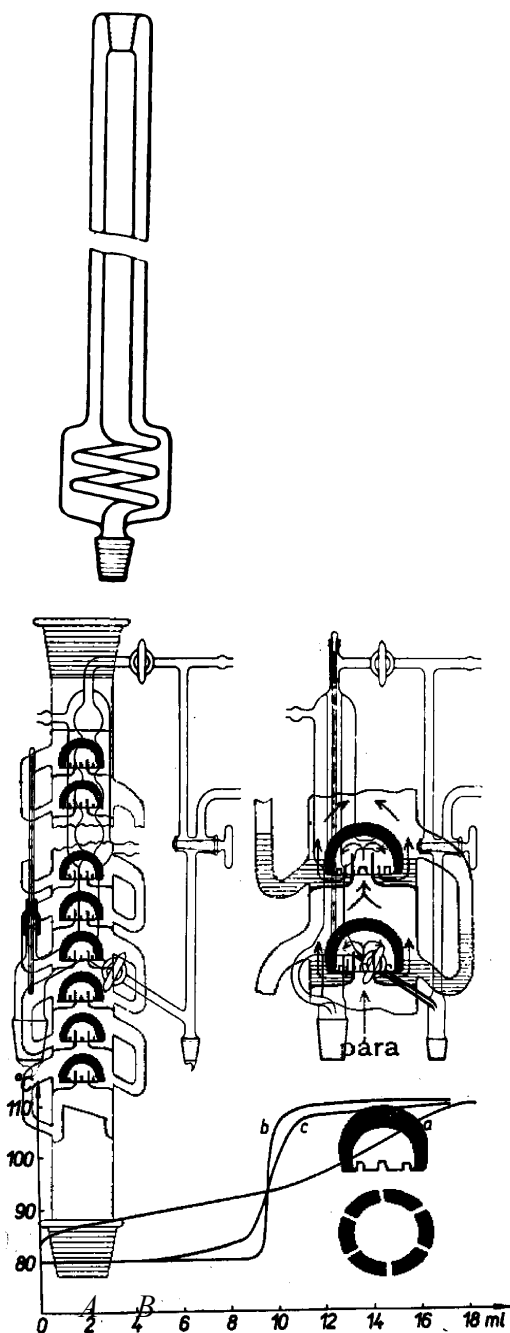
V laboratorní praxi se mnohem častěji uplatňuje druhý (várkový) způsob destilace na koloně. Při tomto provedení se určité množství vzorku oddestiluje z baňky a z hlavy kolony se odebírá libovolný počet frakcí postupně podle zvyšujícího se bodu varu.

Destilační aparatura pro rektifikaci sestává ze tří základních částí: destilační baňky, kolony a hlavy kolony.

Destilační kolona je část destilační aparatury jejímž úkolem je zprostředkovat co nejlepší styk kapalně a plynné fáze.

Dnes nejběžněji užívané laboratorní kolony můžeme rozdělit na tři typy:

- 1) kolony se stékajícím filmem (obr.A - kolona s evakuovaným pláštěm)
- 2) kolona provarová (obr. B)
- 3) kolona rotační



Dělení při této jednoduché destilaci je možno považovat za ekvivalentní jednomu teoretickému patru. Jak je vidět z tvaru křivky žádná ze složek nemohla být získána v čistém stavu. Účinek kolony o asi 12 teoretických patrech a refluxním poměru 1 : 10 znázorňuje křivka **b**. Vliv refluxního poměru na ostrost dělení plyne ze srovnání křivek **b** a **c**. Křivka **c** znázorňuje průběh destilace směsi na stejné koloně, kde však byly všechny páry zkondenzované na horním konci kolony odebrány jako destilát.

Destilace za sníženého tlaku

Látky, které se při bodu varu, případně ještě před jeho dosažením, termicky rozkládají nebo takové, které mají za normálního tlaku příliš vysoký bod varu, se destilují za sníženého tlaku - vakuově.

Jak již bylo uvedeno dříve, je bod varu kapaliny teplota, při níž její rovnovážný tlak par dosáhne tlaku okolí. Snížení tlaku nad kapalinou tedy nutně vede i ke snížení jejího bodu varu.

V kolonách se stékajícím filmem 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. Náplň kolony může být pravidelně uspořádána nebo volně nasypána.

V kolonách patrových (provarových) dochází ke styku par a kondenzátu jen na jednotlivých patrech, neboť tam přicházejí páry i flegma odděleně.

V kolonách rotačních je styk par a flegmatu doprovázen tím, že obě fáze jsou přiváděny do intenzivního styku rychlým otáčením zpravidla vnitřní výplně kolony.

Pro dobrou činnost kolony je nutno zabránit na ní tepelným ztrátám. Nejdokonalejší tepelné izolace lze dosáhnout evakuovaným pláštěm. I při dokonalé evakuaci nastává ještě prostup tepla zářením. Tomu lze do značné míry zabránit postříbením vnitřních stěn pláště nebo vložením leštěné hliníkové fólie.

Hlava kolony slouží ke kondenzaci par vycházejících z destilační kolony a k rozdělení kondenzátu na flegma a destilát.

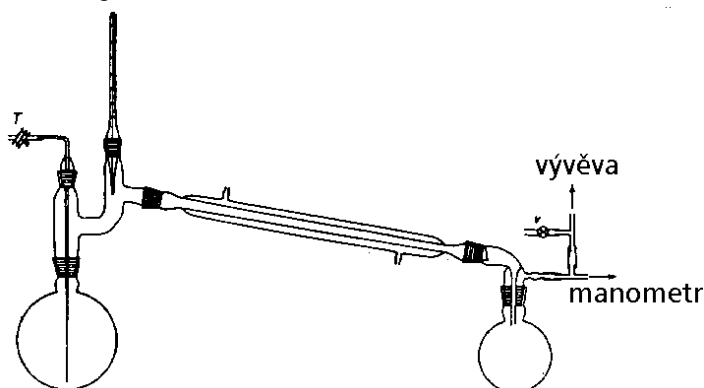
Pokud je v ní kondenzována jen část par a vzniklý kondenzát je vrácen všechen do kolony - nazývá se toto zařízení hlavou kolony s částečnou kondenzací - neboli deflegmátor. (Zbývající část par, která projde hlavou kondenzuje teprve v chladiči a je jímána jako destilát.)

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.

Pro porovnání účinnosti kolony o asi 12 teoretických patrech a jednoduché destilace lze uvést následující destilační křivky soustavy benzen - toluen. (Destilační křivka je závislost teploty varu na oddestilovaném objemu.) Křivka

a odpovídá jednoduché destilaci směsi bez kolony.

K sestavení destilační aparatury se používá baněk s kulatým dnem (baňky s plochým dnem by nevydržely podtlak). Chladiče a další části aparatury jsou opatřeny normalizovanými skleněnými zábrusy, které je vhodné pro zlepšení těsnosti aparatury namazat silikonovým, Ramsayovým nebo jiným tukem. Všechny části skleněné aparatury je třeba před použitím pečlivě prohlédnout a poškozené vyřadit, aby při připojení ke zdroji vakua nedošlo k implozi.



Vzhledem k tomu, že při destilaci za sníženého tlaku je větší možnost vzniku utajeného varu než při destilaci za tlaku atmosferického, vsunuje se otvorem v horní části chladiče skleněná kapilára (sahající téměř až ke dnu baňky), jíž se do aparatury během destilace zavádí mírným proudem vzduch.

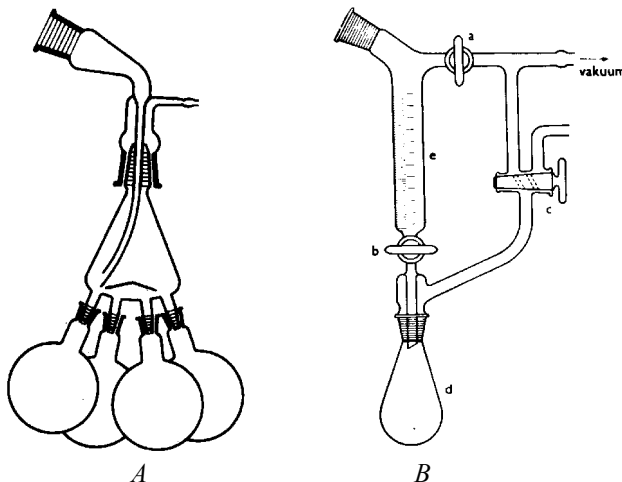
Vlastní destilační aparatura je připojena silnostěnnými vakuovými hadicemi ke zdroji vakua (k vodní nebo olejové vývěvě). Mezi destilační

aparaturu a vývěvu je nutné zapojit pojistnou nádobu, aby se zabránilo vniknutí vody do aparatury při snížení tlaku vody ve vodovodním potrubí. Při použití olejové vývěvy je nutno mezi ni a destilační aparaturu zařadit jímací nádobu chlazenou tuhým CO_2 nebo kapalným dusíkem, aby se zabránilo vniknutí par destilované látky (případně korozivních plynů rozpuštěných v destilované soustavě) do vývěvy. Při použití dusíku jako chladiva je třeba dbát, aby nedošlo k prosávání vzduchu přes chlazenou neevakuovanou vymrazovačku. Může totiž dojít k vymrazení kyslíku, který ve styku s organickými látkami (již zachycenými ve vymrazovačce) může explodovat. Jestliže se provádí destilace látek citlivých vůči vzdušné vlhkosti, napojují se před i za destilační aparaturu trubice se sušicí náplní (P_4O_{10} , CaCl_2 a pod.). Tlak v aparatuře se měří rtuťovým manometrem. Při práci s vakuovými aparaturami je třeba zvláště pečlivě chránit oči.

Aby bylo možno jímat větší počet frakcí bez přerušení vakua a tím i destilace, používá se různých zařízení. Nejjednodušší je taková modifikace alonže, která umožňuje prostým natočením změnit jímadlo, do něhož destilát odkapává. (obr. A) Toto zařízení se nazývá "prasátko" (používá se též název "vemínko"). Počet frakcí, které jím lze jímat, je omezen počtem vývodů z alonže.

Neomezený počet libovolně velkých frakcí lze však nejpohodlněji oddělovat pomocí alonže Anschützovy a Thieleho, která je vhodná při vakuové destilaci na kolonách.

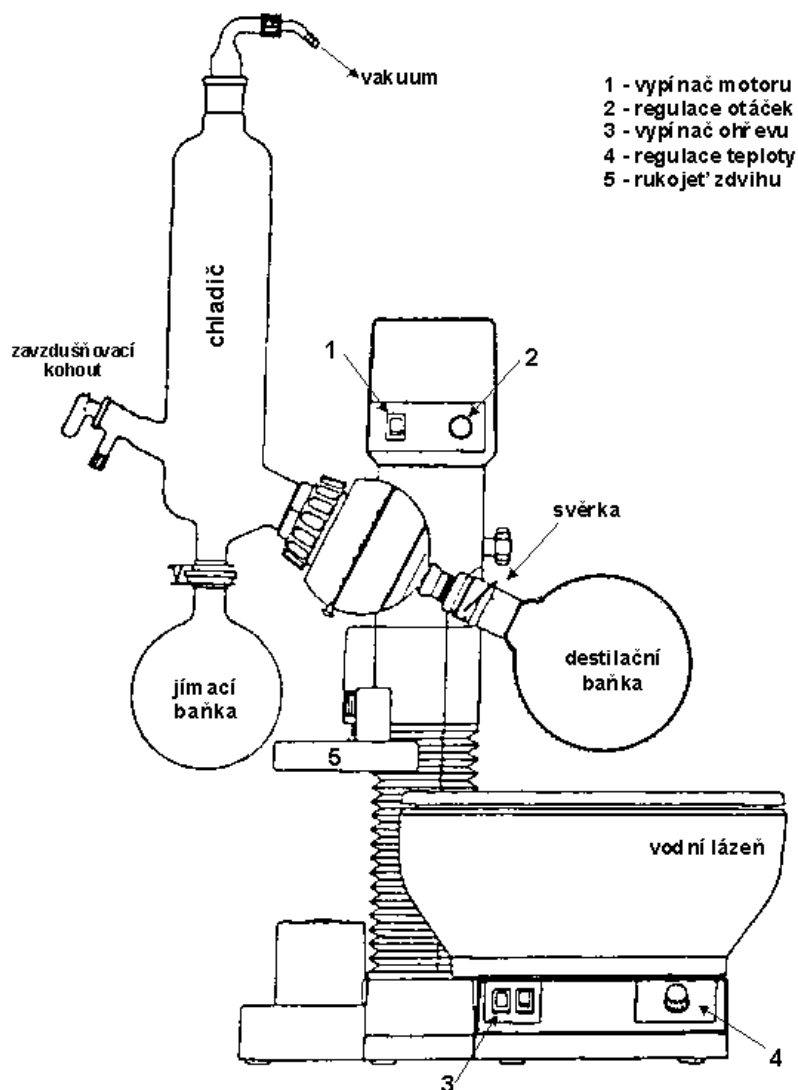
Při destilaci je otevřen kohout **a**; trojcestný kohout **c** je natočen tak, aby spojoval jímadlo **d** s vakuem. Destilát při tom stéká při otevřeném kohoutu **b** přímo do jímadla **d** nebo jej lze při uzavření kohoutu **b** odměřovat v kalibrované části alonže **e** a teprve po nadevilování požadovaného 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° .



Destilace a sušení na rotační vakuové odparce

Velmi rychlou a efektivní destilaci lze provést na přístroji, který se nazývá rotační vakuová odparka. Roztok je umístěn v rotující destilační baňce, která je ponořena do zahřívané lázně. Míchání usnadňuje přenos tepla, zabraňuje utajenému varu a urychluje vypařování kapaliny.

Tento postup se většinou používá pro oddestilování těkavého rozpouštědla od málo těkavého kapalného nebo tuhého produktu syntézy.



Destilace s vodní parou

Teplota varu je teplota při níž se tlak nasycených par kapaliny vyrovná vnějšímu tlaku. Podle Daltonova zákona je celkový tlak plynné směsi látek roven součtu parciálních tlaků všech složek směsi. V případě směsi dvou vzájemně nemísitelných kapalin přispívá tlak nasycených par každé z obou kapalin k vyrovnání vnějšího tlaku a z tohoto důvodu je teplota varu takovéto směsi nižší než teplota varu každé z kapalin této směsi.

Na tomto principu je založena destilace s vodní parou nebo v proudu plynu. Destilace v porudu pomocného média často nahrazuje destilaci vakuovou.

Pro destilaci s vodní parou lze snadno ze stavové rovnice odvodit:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B}$$

kde m_A , m_B jsou hmotnosti látek A, B v destilátu; p_A , p_B jsou tenze páry látek A, B při teplotě varu soustavy a M_A , M_B jsou jejich molekulové hmotnosti.

EXTRAKCE

Jako extrakce je označováno převedení látky z jedné fáze, v níž je rozpuštěna nebo suspendována, do fáze jiné. Toto převedení je možné, neboť látka se v určitém poměru rozdělí mezi obě fáze. Distribuce rozpuštěné látky mezi dvě kapalné fáze je vyjádřena Nernstovým rozdělovacím zákonem:

$$\frac{c_A}{c_B} = K$$

Podle něj je poměr koncentrací látky ve dvou vzájemně nemísitelných kapalinách při určité teplotě a po dosažení rovnováhy konstantní. **K** se nazývá rozdělovací koeficient. V této podobě platí Nernstova rozdělovací rovnice jen pro malé koncentrace (ideální poměry) a jen tehdy, je-li rozpuštěná látka v obou rozpouštědlech stejně asociována.

Extrakce látky je podle toho snadná tehdy, jestliže je v extrakčním rozpouštědle mnohem lépe rozpustná než v druhé fázi, čili je-li extrakční koeficient značně odlišný od jedničky.

Pro látky s rozdělovacím koeficientem menším než 100 jediná extrakce nestačí. V takovém případě je nutno extrakci vícekrát opakovat s čerstvým rozpouštědlem.

Dvě látky (s rozdělovacími koeficienty K_1 a K_2) se v ideálním případě rozdělí mezi obě kapalné fáze nezávisle na sobě. Pokud jsou rozdíly jejich rozdělovacích koeficientů dostatečně velké, lze je jednoduchou extrakcí rozdělit. Obtížnost dělení je vystižena dělicím faktorem b ($b \geq 1$, tzn. větší rozdělovací koeficient je dělen menším):

$$\beta = \frac{K_1}{K_2}$$

(Porovnejte hodnotu b s relativní těkavostí a při destilaci.)

Obě látky lze úspěšně rozdělit jednoduchou extrakcí, je-li $b \geq 100$. Pro dělení směsí s dělicím faktorem menším než 100 je nutno používat účinnějších postupů, při nichž dochází k opakovanému rozdělování.

Při všech metodách založených na dělení mezi fáze je výměna látek možná pouze na fázovém rozhraní. Aby se urychlilo ustavení rovnováhy, je potřeba zabezpečit co největší plochu kontaktu obou fází. Kapaliny se proto třepou nebo rozptylují pomocí frit, tuhé látky se před extrakcí práškují. Přesto v praxi v mnoha případech (zvláště při práci s pevnou fází) nelze docílit úplného ustavení rovnováhy.

Pro jednotlivé typy extrakce se historicky vyvinula některá označení, jež zde budou společně se stručnými definicemi uvedeny:

Digescce - látka v pevné fázi je za tepla extrahována opakovanou dávkou rozpouštědla.

Macerace - látka v pevné fázi je za studena extrahována opakovanou dávkou rozpouštědla.

Perkolace - látkou v pevné fázi prosakuje vlastní tíhou rozpouštědlo. (Roztok je po průchodu zachycován.) Přívodem čistého rozpouštědla je hladina kapaliny v perkolátoru udržována stále ve stejné výši. (Toto provedení zabezpečuje, že na vyextrahovaný materiál v horních vrstvách přichází stále čisté rozpouštědlo.)

Typ Soxhlet - látka v pevné fázi je extrahována rozpouštědlem, extrakt je stále zahušťován. Přístroj pracuje automaticky. Ve varné baňce je rozpouštědlo (později již roztok), které se odpařuje a jeho páry odcházejí širokou trubicí na levé straně středního dílu přístroje (viz obr) do zpětného chladiče. Zde dochází k jejich kondenzaci. Čisté rozpouštědlo stéká do papírové patrony v níž je umístěn extrahovaný materiál. Hladina roztoku ve střední části přístroje neustále stoupá. V okamžiku, kdy její výška dosáhne úrovně horní části tenké přepadové trubičky, dojde k jejímu přetečení zpět do varné baňky. Tak je možno vyextrahovat značné množství látky s malým množstvím rozpouštědla.

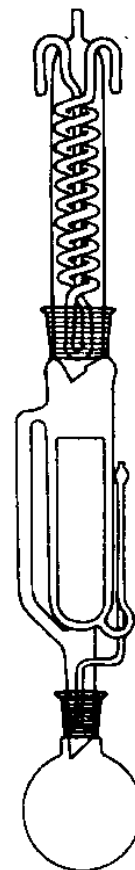
Vytřepávání - látka z roztoku je extrahována jednou dávkou rozpouštědla (jednoduché vytřepávání) nebo opakovaně (opakované a frakční vytřepávání).

Perforace - látka v roztoku je extrahována nepřetržitě rozpouštědlem, případně na protiproudém principu (protiproudá perforace).

Roztřepávání - látka je extrahována protiproudě přetržitě mezi dvě kapalné fáze.

Protiproudé kolony - látka je extrahována protiproudě nepřetržitě mezi dvě kapalné fáze.

Rozdělovací chromatografie - látka je extrahována protiproudě plynule mezi dvě kapalné fáze, z nichž jedna je zakotvena na inertním nosiči.



CHROMATOGRAFIE

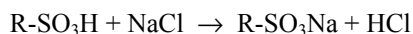
Pod pojmem chromatografie rozumíme všechny metodiky sloužící k separaci (tj. vzájemnému oddělení složek směsi), založené na fázových rovnováhách, při nichž je jedna fáze nepohyblivá (stacionární) a druhá (mobilní) protéká vrstvou, či sloupcem vrstvy stacionární. Stacionární fázi, pro kterou se běžně používá pojem kolona, může být sloupec účinné pevné látky velkého povrchu (sloupcová chromatografie) nebo tenká vrstva kapaliny zakotvená na inertním pevném materiálu, např. na speciálním filtračním papíře (papírová chromatografie) nebo na tenké vrstvě celulózy, silikagelu, případně oxidu hlinitého (chromatografie na tenké vrstvě). Mobilní fáze může být kapalná nebo plynná. Podle druhu fázové rovnováhy používané při separaci je možno chromatografii dělit do několika skupin:

- chromatografie adsorpční** - k dělení součástí analyzované směsi dochází v důsledku jejich rozdílné adsorpce na stacionární fázi (v důsledku rozdílných adsorpčních koeficientů).
- chromatografie rozdělovací** - její princip spočívá v rozdílném rozdělení plynných nebo kapalných součástí směsi (v důsledku jejich různých rozdělovacích koeficientů) mezi dvě spolu nemísitelné kapalné fáze, případně mezi kapalnou a plynnou fázi. Jedna z těchto kapalných fází je stacionární a druhá protékající.
- chromatografie na měničích iontů** - analyzovaný roztok se vede přes kolonu naplněnou zrnitými anorganickými či organickými polyelektrolyty, které jsou prakticky nerozpustné ve vodě a běžných rozpouštědlech. Obsahují aktivní skupiny schopné zachycovat určité ionty a vyměňovat je za jiné. Pro tuto schopnost se zmíněné látky označují jako měniče iontů nebo též ionexy. Je-li ionex schopen z roztoku zachycovat kationty a místo nich uvolňovat do roztoku jiné, je označován jako **katex**. Iontoměniče schopné stejným způsobem vyměňovat anionty se nazývají **anexy**.

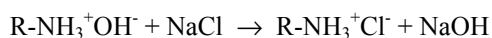
Katexy, které obsahují ve své struktuře kyselé funkční skupiny (např. $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) se označují jako katexy v H^+ - cyklu).

Anexy obsahující ve struktuře zásadité funkční skupiny (např. $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$, $-\text{NR}_3^+\text{OH}^-$) jsou označovány jako anexy v OH^- - cyklu.

Při styku katexu v H^+ - cyklu s roztokem elektrolytu, který obsahuje např. Na^+ ionty dochází k jejich zachycování a náhradě H^+ ionty. Katex tím přechází do Na^+ - cyklu a v roztoku zůstane příslušná kyselina.



Obdobně lze výměnu aniontů na anexu v OH^- - cyklu popsat rovnicí:



R - skelet iontoměničce.

Nadbytkem roztoku silné kyseliny (zásady) lze z katexu (anexu) vymýt zachycený kation (anion) a převést katex (anex) do původního cyklu.

Podle techniky provedení se chromatografie může dělit na sloupcovou adsorpční, sloupcovou rozdělovací, papírovou chromatografii a chromatografii na tenkých vrstvách. Pro analýzu anorganických látek má největší význam papírová chromatografie a chromatografie na tenké vrstvě.

Papírová chromatografie

Dělení spočívá v současném účinku adsorpčních a rozdělovacích dějů. Pracuje se se dvěma kapalnými fázemi, přičemž nepohyblivou (stacionární) fází je voda pevně vázaná do komplexu s celulózą použitou ve formě různých druhů filtračního papíru. Druhou fází (mobilní) je vhodné rozpouštědlo, protékající zvolna papírem a unášející různou rychlostí složky dělené směsi, která se na počátku nanese ve formě kapky na "start" filtračního papíru. Papír může být při analýze zavěšen tak, že rozpouštědlo v něm stéká odshora dolů (chromatografie sestupná) nebo se nasává od dolního konce (chromatografie vzestupná). Dělené látky zůstanou na papíře ve formě skvrn, které jsou u látek barevných přímo viditelné. U látek bezbarvých je nutné po skončení pokusu papír postříkat roztokem vhodného činidla, které s dělenými látkami tvoří barevné sloučeniny ("vyvolání", či detekce chromatogramu). Kvantitativně se poloha látek v dělené směsi vystihuje veličinou R_F , což je poměr vzdálenosti, do které od místa startu za dobu dělicího procesu dospěla uvažovaná složka směsi, ke vzdálenosti, do které se za stejnou dobu dostalo čelo rozpouštědla.

Chromatografie na tenké vrstvě

Tato metodika, jejíž princip dělení je v podstatě stejný jako u papírové chromatografie (současné působení adsorpčního a rozdělovacího procesu), nabývá zejména k rychlosti provedení stále většího významu. Při dřívějším uspořádání pokusu se jako pevné fáze používalo asi 0,5 mm silné vrstvy oxidu hlinitého, celulózy nebo silikagelu sypané (suché) nebo nalévané ve formě suspenze na skleněnou desku. V současné době jsou k dispozici komerční výrobky s již hotovou vrstvou celulózy (Lucefol), silikagelu (Silufol) nebo oxidu hlinitého (Alufol) na hliníkové fólii. Při analýze se postupuje stejně jako při papírové chromatografii. Po nanesení vzorku se chromatografuje v mírně nakloněné poloze při vzestupném uspořádání, kdy je destička nebo folie ponořena svým dolním koncem do rozpouštědla. Volba vhodného systému rozpouštědel je při dělení anorganických látek papírovou, či tenkvrstvou chromatografií (stejně jako volba vyvolávacího činidla - detekce) značně obtížná a nelze pro ni udat nějaká obecná pravidla. Je nutno se při tom řídit v literatuře uvedenými, převážně empirickými poznatky, či poznatky plynoucími z vlastních experimentů.

SUBLIMACE

Také tenze par tuhých látek se s rostoucí teplotou zvyšuje. Mnohé látky lze převést do plynného stavu, aniž roztají, a páry opět přímo z kondenzovat v tuhou látku. Tento děj se nazývá sublimace.

Bod sublimace je teplota, při níž se tenze par tuhé látky vyrovná s vnějším tlakem. Při této teplotě se krystaly mění v páru i uvnitř, trhají se a mohou případně znečistit i sublimát. Je proto vhodnější sublimovat látky při teplotě poněkud nižší. Dělicí účinek je obecně u látek s malým rozdílem tenze par malý.

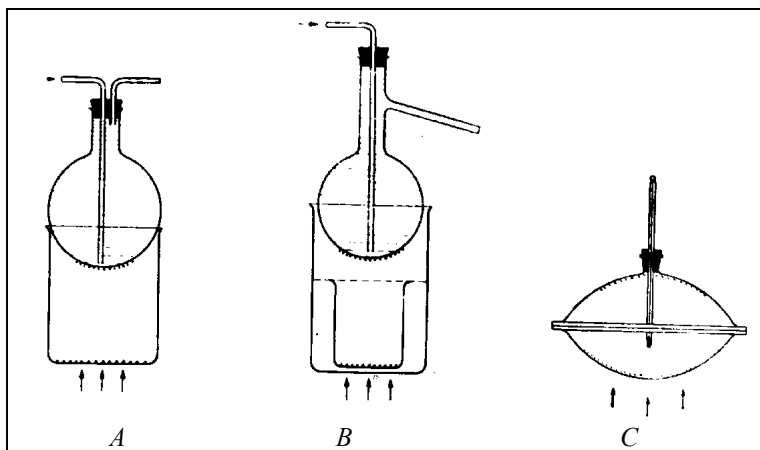
Sublimace, stejně jako krystalizace patří mezi základní metody čištění a separování látek. V porovnání s krystalizací má sublimace v mnoha případech značné výhody. Sublimovaný preparát totiž neobsahuje mechanické nečistoty, které i při pečlivé krystalizaci mohou doprovázet výsledný produkt. Při sublimaci jednoduchých směsí se obvykle pracuje s malými ztrátami. Jednoduchá sublimace často nahradí i několikrát opakovanou krystalizaci. To pochopitelně neznamená, že sublimací lze krystalizaci vždy nahradit. Vhodnost použití sublimace jako čistící a separační metody závisí na vlastnostech dané látky.

Rozmezí teplot a tlaků, za nichž lze sublimaci použít je možno zjistit ze stavového diagramu příslušné látky.

Zařízení a způsob sublimace se řídí podle toho, jaké vlastnosti má sublimát. Čím nižší je teplota chlazeného prostoru, v němž páry kondenzují, tím jemnější krystalky se vytvářejí. (Vyšší kondenzační teploty podporují naopak vznik větších a vyvinutějších krystalů.)

U látek, které není možné sublimovat za normálního tlaku (při vyšší teplotě se rozkládají a pod.) se provádí sublimace za tlaku sníženého. Tento typ sublimace se nazývá vakuová.

Na následujících obrázcích jsou některá zařízení sloužící k provádění sublimace v laboratořích:



Zařízení pro sublimaci (obr. A) 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.

Výhodný je systém dvou kádinek (obr. 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 chladičské 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 (obr. C).

Pro vakuovou sublimaci existuje celá řada zařízení. Nejběžnější typ sublimátoru je znázorněn na obrázku na straně 69. Skládá se ze dvou trubic na jedné straně uzavřených. Větší z nich tvoří plášť sublimátoru, menší (vnitřní), která zapadá na zábrus do pláště, je vodní chladič. Mezi těmito trubicemi je sublimační prostor, který je možné spojit s vývěvou. Čištěná látka se vkládá na dno pláště a zahřívá na vodní nebo olejové lázni. Přečištěná látka kondenzuje na povrchu chlazené trubice.

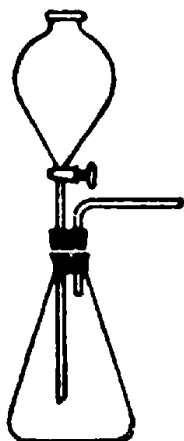
Mrazová sublimace (lyofilizace)

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

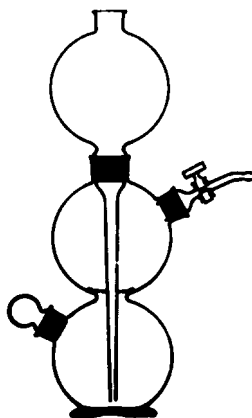
Princip provádění mrazové sublimace: Vodný roztok se nechá v tenké vrstvě dokonale zmrznout. Pak se vystaví vakuu 1,5 - 2,5 Pa. Rychlým odpařováním ve vakuu se zmrzlý roztok stále samovolně ochlazuje, takže netaje, i když je vnější chlazení přerušeno. Odčerpávaná vodní pára se vhodným způsobem zachycuje.

PŘÍPRAVA PLYNŮ V LABORATOŘI

Práce s plyny patří mezi důležité laboratorní úkony. Vzhledem k tomu, že některé plyny nejsou běžně k dispozici v tlakových lahvích, je chemik často nucen si je připravit sám. Zde se budeme zabývat dvěma nejběžnějšími vyvíječi plynů.



A



B

První z nich je znázorněn na obrázku A. Skládá se z reakční baňky vhodné velikosti a zábrusové dělicí nálevky s bočním vývodem. Do reakční baňky se vnáší pevná nebo i kapalná látka, do dělicí nálevky kapalina, která je otevřením kouhotu přikapávána do reakční nádoby. Je-li třeba vývoj plynu zastavit je přerušen přívod kapaliny z dělicí nálevky.

V chemických laboratořích jsou často používány automatické vyvíječe plynů. Jedním z nejznámějších je tzv. Kippův přístroj (obr B).

Funkce Kippova přístroje bude popsána na přípravě vodíku reakcí kyseliny chlorovodíkové se zinkem. Do středního kulového prostoru Kippova přístroje jsou (otvorem pro kohout na odvod plynů) vloženy zinkové granule. (Ty jsou drženy děrovanou kruhovitou destičkou, aby nepropadly do spodní části přístroje. Horní skleněná koule přechází v dlouhou trubici, která dosahuje až téměř ke dnu spodního kulového prostoru. Při nalévání kyseliny do přístroje je nutno otevřít odvodní plynový kohout a naplnit přístroj kyselinou až nad zinkové granule. Po uzavření kohoutu se vyvíjí vodík dále, ale jen tak dlouho, dokud nedojde k vytlačení kyseliny pod vrstvu zinku. Při odběru plynu se celý děj opakuje.

Příprava jedovatých plynů a plynů, které se vzduchem tvoří výbušné směsi se provádí vždy v dobře táhnoucí digestoři.