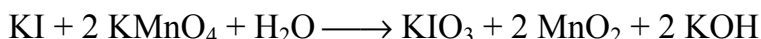


2. laboratorní den

Příprava jodičnanu draselného

Máte za úkol připravit **5 g** jodičnanu draselného. Vypočítejte potřebné množství jodidu draselného (stechiometrické množství) a manganistanu draselného (v 10% přebytku oproti stechiometrii, aby oxidace proběhla kvantitativně).



Před započítím práce si zkontrolujte, zda máte **dokonale čistou Büchnerovu nálevku** (zejména vnitřní část).

Potřebné chemikálie: KI, KMnO₄, C₂H₅OH, CH₃COOH.

Postup:

1. Vypočítané množství manganistanu draselného vsypeme do suché varné baňky a přilijeme 200 ml horké vody. Směs zahříváme do úplného rozpuštění manganistanu (kontrolujte na dně baňky).
2. Sestavíme si na stole parní lázeň, na kterou upevníme varnou baňku s roztokem.
3. Jodid draselný rozpustíme v **nejmenším možném množství vody** (nasyčený roztok) a přilijeme do baňky. Směs zahříváme 30 min na parní lázni. Je nutné směs občas zamíchat. Při správném průběhu reakce ve směsi zůstává nezreagovaný KMnO₄ (viz poznámka Přebytek manganistanu). Pokud přebytek manganistanu v průběhu reakce vymizí, je třeba přidat další KMnO₄ (po cca 0,5 g dávkách, ve formě nasyceného roztoku). Přidané množství si poznamenejme!
4. Po uplynutí 30 min zkontrolujeme, zda zreagoval všechen KI (viz poznámka Analýza přítomnosti KI).
5. Suspenzi necháme zchladnout pod teplotu 70 °C a přebytek KMnO₄ odstraníme přidáním malých dávek (po 1 ml) ethanolu. Po každém přidání suspenzi důkladně promícháme a kápnutím na filtrační papír ověříme, zda už je všechen KMnO₄ zredukovaný (**okraj skvrny musí být bezbarvý ihned po kápnutí**).
6. Suspenzi okyselíme přidáním zředěné kyseliny octové (1:1) až do slabě kyselého pH (cca 6, měříme pH papírkem). Suspenzi za stálého míchání přeavaříme (pozor na utajený var); pokud je ze směsi cítit kyselina octová, zahřívajte v digestoři!
7. Vzniklý MnO₂ odfiltrujeme přes Büchnerovu nálevku. MnO₂ je jeden z odevzdávaných produktů, nevyhazujeme! MnO₂ na filtru několikrát

KI



KMnO₄



MnO₂



C₂H₅OH



CH₃COOH



Přebytek manganistanu

ověřujeme tak, že tyčinkou kápneme suspenzi na filtrační papír; uprostřed zůstane malé množství černohnědého MnO₂, ale okraj skvrny musí být fialový – pozorujeme ihned po kápnutí, časem se papír manganistanem zoxiduje a zhnědne celá skvrna.

Analýza přítomnosti KI

Odebereme cca 5 ml reakční směsi do malé kádinky, přidáme 1 ml ethanolu do vymizení barvy KMnO₄ a suspenzi zfiltrujeme na malém filtru do čisté zkumavky. Přefiltrovaný roztok okyselíme kyselinou octovou. Pokud roztok obsahuje jodid, dojde k vyloučení jodu. V tom případě musíme zahřívání reakční směsi prodloužit o cca 10 minut s přebytkem KMnO₄.

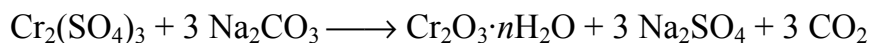
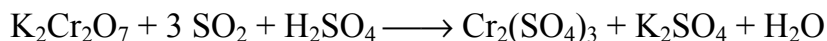
Z této práce se odevzdává protokol!

promyjeme vodou (filtrační koláč během promývání nesmí úplně vyschnout), převedeme na hodinové sklo a usušíme v sušárně. Jelikož MnO_2 je nekystalický produkt, před odevzdáním ho roztřeme.

8. Filtrát zahustíme na vodní lázni ke krystalizaci. Pokud se vyloučí tmavý zákal (koloidní MnO_2), odfiltrujeme jej volnou filtrací přes skládaný filtr. Jakmile se utvoří krystaly KIO_3 na dně misky a po okraji hladiny, necháme misku zchladnout a vyloučené krystaly odfiltrujeme volnou filtrací, promyjeme malým množstvím ethanolu a usušíme v sušárně.
9. V protokolu uveďte výtěžek KIO_3 i MnO_2 (vztaženo na celkové množství použitého KI a KMnO_4) a zdůvodněte odchylky od 100% výtěžků.

Redukční účinky SO₂ (příprava Cr₂O₃)

Máme za úkol zredukovat matečný roztok K₂Cr₂O₇ z 1. dne laboratoří na chromitou sůl a z jejího roztoku vysrážet Cr(OH)₃, (resp. Cr₂O₃·nH₂O). Vypočítáme potřebné množství 96% kyseliny sírové a uhličitanu sodného.



Potřebné chemikálie: K₂Cr₂O₇ (matečný roztok z práce [Rušená krystalizace K₂Cr₂O₇](#), str. 64), konc. H₂SO₄, SO₂, Na₂CO₃.

Postup:

1. Matečný roztok K₂Cr₂O₇ přelejeme do promývačky a zředíme vodou tak, aby hladina dosahovala do poloviny její výšky.
2. Zředěný roztok okyselíme **vypočítaným** množstvím konc. H₂SO₄.
3. Podepsanou promývačku s řádně namazaným zábrusem předáme asistentovi k redukci pomocí SO₂ z tlakové láhve.
4. Zredukováný roztok v **digestoři** převaříme. Odstranění rozpuštěného přebytku SO₂ kontrolujeme navlhčeným pH papírkem a ke konci zahřívání opatrně čichem. Po dostatečném převaření roztoku síranu chromitého je možné dále pracovat mimo digestoř.
5. Z vypočítaného množství Na₂CO₃ si připravíme nasycený roztok, pomocí něhož vysrážíme trojmocný chrom v podobě hydratovaného oxidu. Jelikož je Cr₂O₃ amfoterní oxid, musíme kontrolovat pH roztoku a srážení ukončit včas (pokud si nejste jisti, odeberte malé množství do zkumavky, na kterém vyzkoušíte, zda po přidání roztoku Na₂CO₃ ještě dochází ke srážení). (Konec srážení viz poznámka)
6. Hydratovaný oxid 3× důkladně dekantujeme, finální suspenzi zahřejeme na cca 60 °C pro snadnější filtraci a následně zfiltrujeme a usušíme.
7. Usušený a rozetřený hydratovaný oxid chromitý zvážíme a uchováme k dalšímu zpracování (úloha [Příprava chromanu draselného](#)).

DIGESTOŘ

K₂Cr₂O₇



SO₂



H₂SO₄



Cr₂(SO₄)₃



K₂SO₄

–

Na₂CO₃



POZNÁMKY:

Pokud na okyselení použijeme větší než stechiometrické množství H₂SO₄, spotřebujeme následně velké množství roztoku Na₂CO₃ na neutralizaci. Tím jednak vzroste objem suspenze k filtraci a dále vzroste množství Na₂SO₄, který bude obtížnější vymýt z našeho produktu.

Konec srážení

Po vysrážení oxidu chromitého necháme sraženinu klesnout. Pokud je roztok nad sraženinou čirý, můžeme dekantovat. Pokud má roztok slabě zeleno-modrou barvu, pokračujeme ve srážení.



DIGESTOŘ

F₂Cl₂Br₂I₂

HF, HCl



HBr, HI

CHCl₃

NaClO

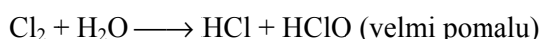
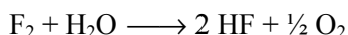
NH₃ (vodný roztok)

Volné halogeny

Tyto reakce je nutno provádět v **digestoři**, některé práce se provádějí demonstračně.

Reakce halogenů jsou názornou ukázkou vlivu elektronegativity na chemické chování (vytěsnění těžšího halogenu, možnosti oxidace halogenu, produkty oxidace) – hodnoty E° v tab. 13.

Dalším projevem jsou oxidační schopnosti halogenů – příkladem je reakce s vodou:



Br₂ a I₂ nereagují (příprava bromové vody a nerozpustnost I₂ ve vodě)

Skupina halogenů je jedinou skupinou v periodické tabulce, kde se vyskytují prvky ve všech třech skupenstvích v závislosti na velikosti atomu.

K detekci chloru budeme používat **jodidoškrobový papírek**, který se používá k detekci oxidačních činidel. Papírek je napuštěn jodidem draselným a škrobem; pokud je papírek vystaven působení oxidovaadla, dojde k oxidaci jodidu na jod, který vytvoří modře zbarvený adukt s přítomným škrobem (papírek tak detekuje i samotný jod).

Tab. 13: Standardní redukční potenciály pro jednotlivé halogeny

Poloreakce	$E^\circ(\text{V})$	Poloreakce	$E^\circ(\text{V})$
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	2,87	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	1,07
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	1,36	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	0,54

a) Do dvou zkumavek dáme na špičku lžičky KMnO₄ a K₂Cr₂O₇ a do třetí zkumavky 1 ml 25% roztoku NaClO (roztok je připraven v laboratoři); do každé zkumavky přidáme 1–2 ml konc. HCl; vznikající plyn detekujeme jodidoškrobovým papírkem.

b) Do zkumavky se zředěným roztokem KI přidáme malé množství bromové vody; sledujeme změny zbarvení a produkt vytřepeme do CHCl₃.

c) Do zkumavek dáme po jednom krystalku/granuli I₂ a sledujeme rozpustnost a zbarvení roztoku po přidání cca 2 ml H₂O, 10% roztoku KI, ethanolu, chloroformu a acetonu (pro zkoušky rozpustnosti lze použít jod ze sublimace – viz úloha f).

d) Necháme reagovat krystalek I₂ v 1 ml 5% roztoku NaOH, reakci urychlíme zahřátím; potom roztok okyselíme několika kapkami zř. H₂SO₄ (1:4), pozorujeme změnu zbarvení; napište obě rovnice.

Reakce prováděné demonstračně

- e) Sestavíme aparaturu na vyvíjení plynu (obr. 19 na str. 36), do baňky dáme 5 g MnO_2 , z dělicí nálevky přikapáváme konc. HCl , baňku zahříváme mírným plamenem; vznikající plyn zavádíme do dvou zkumavek, obsahujících zředěný roztok KBr , resp. KI ; sledujeme změny zbarvení roztoků (zde se projeví různá ochota být oxidován – jod lze zoxidovat až na bezbarvý jodičnan, brom se zastaví na elementárním bromu).
- f) 2 g I_2 smícháme s 0,2 g KI , směs vsypeme do suché kádinky, na kterou postavíme baňku se studenou vodou; kádinku na síťce zvolna zahříváme; jak se nazývá děj, k němuž dochází?



Reakce halogenidů

V těchto reakcích je demonstrována rozdílná ochota halogenidových aniontů být oxidován (tabulka redukčních potenciálů u předchozí práce); produkty této oxidace se mohou lišit v závislosti na elektro-negativitě příslušného halogenu.

Další důležitou reakcí halogenidů je srážení stříbrnými ionty (porovnejte zbarvení jednotlivých sraženin) a zejména ochota stříbrných sraženin k rozpouštění v komplexotvorném prostředí.

Reakce KF se neprovádí.

- a) Do tří suchých zkumavek dáme po cca 0,2 g KCl , KBr a KI , přidáme po 1 ml konc. H_2SO_4 (digestoř); vlhkým pH papírkem sledujeme pH vznikajícího plynu a vizuálně barevné změny.
- b) 5% roztok KI ve zkumavce okyselíme několika kapkami zř. kyseliny octové (1:3) a přidáme cca 5% roztok NaNO_2 , sledujeme změny zbarvení; stejnou reakci provedeme s roztoky KCl a KBr a výsledky porovnáme.
- c) Do tří zkumavek dáme po cca 1 ml 5% roztoků KCl , KBr a KI a přidáme několik kapek 1% roztoku AgNO_3 . Sledujeme, zda vzniká sraženina a případně její barvu. Zjišťujeme rozpustnost vzniklých sraženin ve:
zř. HNO_3 (1:4)
konc. NH_3 (aq), následně roztok okyselíme zř. HNO_3 (1:4)
20% roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
konc. HCl

Při testování rozpustnosti sraženiny je nutné nechat sraženinu klesnout ke dnu (nebo odstředit), roztok nad ní ze zkumavky opatrně odlít a pracovat pouze se sraženinou samotnou; k testování rozpustnosti stačí odebrat malé množství sraženiny, např. tyčinkou; reakce s použitím amoniaku a koncentrované HCl provádějte v digestoři.

- d) K jednotlivým sraženinám halogenidů stříbrných přidáme 2 ml zř. kyseliny octové (1:3) a 1 granuli/plíšek Zn , mícháme a mírně zahříváme.
- e) Ve zkumavce rozpustíme v 2 až 3 ml vody po cca 0,1 g KI a KIO_3 ; přidáme několik kapek zředěné H_2SO_4 (1:4); sledujeme zbarvení roztoku před okyselením a po něm.



Reakce pseudohalogenidů (SCN^-)

Podobnost chování thiokyanatanového aniontu s halogenidy je demonstrována srážením a následným rozpouštěním sraženiny stříbrné soli.

Anion SCN^- je možno dále charakterizovat např. oxidací síry nebo redukcí uhlíku v aniontu (zkuste zapsat formální oxidační stavy prvků pro anionty SCN^- a CN^-).

Všechny následující reakce provádíme v digestoři.

- Do zkumavky dáme cca 1 ml 5% roztoku KSCN a přidáme několik kapek 1% roztoku AgNO_3 . Sledujeme, zda vzniká sraženina a pozorujeme případně její barvu. Zjišťujeme rozpustnost vzniklé sraženiny v následujících činidlech:
 - zř. HNO_3 (1:4)
 - konc. NH_3 (aq), následně roztok okyselíme zř. HNO_3 (1:4)
 - 20% roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 - konc. HCl
 Výsledky porovnejte s analogickými reakcemi halogenidů (na předchozí straně).
- 1 ml roztoku KSCN ve zkumavce okyselíme 0,5 ml zř. HNO_3 (1:4) a pak přidáme 1 ml 3% H_2O_2 a 0,5 ml 1M roztoku BaCl_2 .
- Digestoř: K 1 ml roztoku KSCN ve zkumavce přidáme 1 granuli/plíšek Zn a okyselíme 0,5 ml zř. H_2SO_4 (1:4); unikající plyn opatrně identifikujeme čichem.
- K 1 ml roztoku KSCN přidáme 1 kapku roztoku železité soli, sledujeme zabarvení roztoku; k získanému roztoku přidáme nadbytek roztoku KF – k jaké změně dochází? KF je k dispozici u asistentů.



Reakce $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Sulfidická síra v thiosíranech je snadno oxidovatelná; thiosírany se rozkládají už po okyselení roztoku.

Důležitou reakcí thiosíranů je srážení stříbrnými ionty; zde však záleží na poměru reaktantů – v přebytku Ag^+ vzniká sraženina (ta je ovšem nestálá a stáním se rozkládá), zatímco v přebytku thiosíranových aniontů vzniká rozpustný thiosulfáto-komplex.

- Digestoř: K 1–2 ml 5% roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve zkumavce přidáme několik kapek konc. HCl , vizuálně a opatrně čichem identifikujeme vznikající produkty.
- K roztoku I_2 v 10% KI (k dispozici v laboratoři) přidáváme po kapkách roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a sledujeme barevné změny.
- K 1 ml 5% roztoku AgNO_3 přidáme kapku roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ve druhé zkumavce k 1 ml roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ přidáme kapku 5% AgNO_3 ; porovnáme průběh reakcí v obou zkumavkách, a to i po delším stání.



Kvalitativní reakce iontů SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-}

V těchto reakcích provedete srážení stříbrnými a barnatými ionty (jsou důležité pro rozdělení aniontů do tříd ve 4. laboratorním dni), reakci s koncentrovanou kyselinou sírovou (oxidace aniontu, případně vytěsnění slabší kyseliny) a reakci s roztokem jodu (redukční účinky aniontu).

Při srážecích reakcích je třeba pamatovat na to, že některé z těchto sraženin **nejsou zcela nerozpustné** (nebo naopak rozpustné), a dále že u některých případů předchází komplexační reakce před srážením. To znamená, že je třeba přidat **správné množství srážedla**. Tyto případy shrnuje tab. 14 (viz také komentář v předchozí úloze).

Tab. 14: Poznámky ke srážecím reakcím aniontů síry

SO_4^{2-}	Ba^{2+} sráží i velmi zředěné roztoky síranů Ag^+ sráží jen koncentrované roztoky síranů
SO_3^{2-}	při srážení nutný nadbytek Ag^+
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	při srážení nutný nadbytek Ag^+ i Ba^{2+}
S^{2-}	někdy se sráží barnatými ionty, ačkoli BaS je rozpustný (vzniká i nerozpustný $\text{Ba}(\text{HS})_2$)

K reakcím připravíme 5% roztoky uvedených aniontů, reakce s následujícími činidly proveďte vždy najednou pro všechny anionty s jedním činidlem, abyste měli srovnání jednotlivých druhů reakcí vedle sebe; činidla pro reakce: 5% BaCl_2 , 5% AgNO_3 , konc. H_2SO_4 , roztok I_2 v KI .

Reakce s kyselinou sírovou provádějte v digestoři.