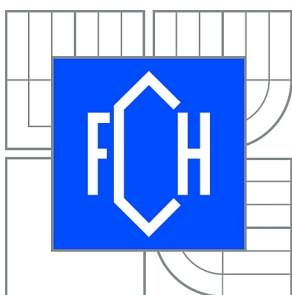


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

NIKL A JEHO SLOUČENINY

NICKEL AND ITS COMPOUNDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

LADISLAV PAŘÍZEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. IVANA PILÁTOVÁ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0548/2010** Akademický rok: **2010/2011**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Ladislav Pařízek**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí práce **RNDr. Ivana Pilátová, CSc.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Nikl a jeho sloučeniny

Zadání bakalářské práce:

Teoretická část - literární rešerše:

- a) vlastnosti niklu a jeho sloučenin,
- b) příprava sloučenin niklu.

Využití dostupných databází a knihovních fondů VUT v Brně a Moravské zemské knihovny.

Experimentální část:

- a) příprava navazující řady tří sloučenin niklu,
- b) využití základní preparační techniky,
- c) optimalizace pracovních postupů s cílem vypracování pracovních návodů pro přípravu vybraných sloučenin,
- d) kontrola čistoty produktů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Ladislav Pařízek
Student(ka)

RNDr. Ivana Pilátová, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na možnosti přípravy vybraných sloučenin niklu. V teoretické části jsou podrobně popsány chemické a fyzikální vlastnosti niklu a jeho sloučenin, které souvisí s přípravou tří po sobě následujících sloučenin niklu. Z výsledků experimentální části je navržen optimální postup přípravy těchto sloučenin niklu.

ABSTRACT

The focus of the bachelor's thesis is searching of possible synthesis of selected compounds of the nickel. In the theoretic part are described chemical and physical properties of nickel and its compounds, which are connected with synthesis of three following compounds of nickel. The optimal procedure of preparation of nickel compounds was found in the experimental part of the bachelor.

KLÍČOVÁ SLOVA

Anorganická chemie, nikl, sloučeniny niklu

KEYWORDS

Inorganic chemistry, nickel, compounds of nickel

PAŘÍZEK, L. Nikl a jeho sloučeniny. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 37 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Ivana Pilátová, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval paní RNDr. Ivana Pilátová, CSc. za její užitečné rady a cenné připomínky, kterými přispěla k vypracování této bakalářské práce.

Obsah

Obsah	5
ÚVOD	7
1 Teoretická část	8
1.1 Nikl	8
1.1.1 Výskyt niklu	8
1.1.2 Historie	8
1.1.3 Výroba niklu	8
1.1.4 Vlastnosti a reaktivita	9
1.1.5 Využití niklu ve slitinách	10
1.1.6 Další využití niklu	10
1.1.6.1 Antikorozní ochrana	10
1.1.6.2 Galvanické články	10
1.1.6.3 Katalytické účinky	11
1.1.7 Biologické zastoupení a toxicita niklu	11
1.2 Sloučeniny niklu	11
1.2.1 Oxid nikelnatý NiO	11
1.2.2 Hydroxid nikelnatý Ni(OH) ₂	12
1.2.3 Uhličitan nikelnatý NiCO ₃	12
1.2.4 Šťavelan nikelnatý NiC ₂ O ₄	13
1.2.5 Síran nikelnatý	13
1.2.6 Komplexní sloučeniny	14
2 Experimentální část	16
2.1 Příprava uhličitanu nikelnatého	16
2.1.1 Příprava uhličitanu nikelnatého pomocí uhličitanu sodného	16
2.1.2 Příprava uhličitanu nikelnatého pomocí hydrogenuhličitanu	17
2.2 Příprava šťavelanu nikelnatého	17
2.2.1 Příprava šťavelanu nikelnatého z uhličitanu nikelnatého	17
2.3 Příprava oxidu nikelnatého	18
2.3.1 Příprava oxidu nikelnatého z uhličitanu nikelnatého	18
2.3.2 Příprava oxidu nikelnatého ze šťavelanu nikelnatého	18
2.4 Příprava síranu nikelnatého	18
2.4.1 Příprava síranu nikelnatého z oxidu nikelnatého	19
3 Výsledky a diskuze	20
3.1 Příprava hexahydrátu uhličitanu nikelnatého NiCO ₃ ·6H ₂ O	20
3.1.1 Příprava pomocí Na ₂ CO ₃	20
3.1.1.1 Praktický výtěžek	20
3.1.2 Příprava pomocí NaHCO ₃	21
3.1.2.1 Praktický výtěžek	21
3.1.3 Kontrola čistoty	21
3.2 Příprava dihydrátu šťavelanu nikelnatého NiC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	22
3.2.1 Příprava pomocí kyseliny šťavelové	22
3.2.1.1 Praktický výtěžek	22
3.2.2 Kontrola čistoty	22
3.3 Příprava oxidu nikelnatého NiO	23
3.3.1 Příprava pomocí NiCO ₃ ·6H ₂ O	23

3.3.1.1	Praktický výtěžek.....	23
3.3.2	Příprava pomocí $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24
3.3.2.1	Praktický výtěžek.....	24
3.3.3	Kontrola čistoty.....	24
3.4	Příprava heptahydrátu síranu nikelnatého $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	24
3.4.1	Příprava pomocí NiO	25
3.4.1.1	Praktický výtěžek.....	25
3.4.2	Kontrola čistoty.....	26
3.5	Konečné schéma přípravy tří po sobě sledujících sloučenin	29
4	Závěr	31
	Použité zkratky	32
	Příloha 1	33
	Příloha 2	34
	Příloha 3	35
	Použitá literatura	36

ÚVOD

Nikl je významný technický prvek, a to především z důvodu použití jako legující přísada ocelí, které mají velmi široké využití. Sloučeniny niklu se vyskytují nejčastěji v oxidačním stavu II. Jsou známy rovněž sloučeniny, kde se nikl vyskytuje v oxidačních stavech 0, I, III a IV.

Cílem této bakalářské práce je navržení postupů pro přípravu tří po sobě navazujících sloučenin niklu. U těchto sloučenin byly optimalizovány pracovní postupy, a to především s ohledem na technickou náročnost pro využití v praxi z anorganické chemie.

V teoretické části byly popsány především vlastnosti, výroba a využití samotného niklu a jeho vybraných sloučenin. Vybrané sloučeniny byly voleny tak, aby se vztahovaly k praktickým přípravám.

V experimentální části byly optimalizovány postupy příprav jednotlivých sloučenin. Zvolené sloučeniny byly většinou připravovány dvěma odlišnými postupy, které byly posléze porovnány. Pokud to laboratorní vybavení umožňovalo, byla u získaných produktů ověřena kontrola čistoty.

1 Teoretická část

1.1 Nikl

1.1.1 Výskyt niklu

Nikl je sedmým nejrozšířenějším kovem a dvacátým druhým prvkem co do obsahu v zemské kůře (99 ppm). V přírodě ho lze najít v několika možných formách. V ryzí formě je poměrně vzácný a nachází se především společně s železem jako pozůstatek z komet a meteoritů. Ze sloučenin s jinými prvky se jedná o laterity, což jsou oxidické a silikátové rudy jako například garnierit $((\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot(\text{OH})_8)$, dále o sulfidické rudy jako millerit (NiS) , pentlandit $((\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8)$ a o arsenidové rudy jako nikelit (NiAs) a gersdorfin (NiAsS) . Nejdůležitější naleziště na světě je u města Sudbury v Kanadě, kde se nachází na území 17 km širokém a 59 km dlouhém nikl společně s dalšími 14 prvky. Jedná se pravděpodobně o ložisko meteorického původu. [1, 2]



Obrázek 1: Minerál Millerit [3]



Obrázek 2: Minerál nikelit [4]

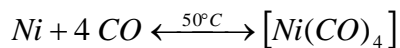
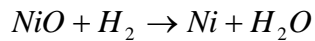
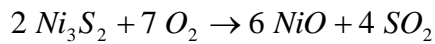
1.1.2 Historie

Již před několika tisíci lety ve staré Číně se vyráběly slitiny, které obsahovaly nikl, ale samotný nikl nebyl používán. Obdobně tomu bylo ve středověké Evropě, kdy se z meteorického železa (směs 91 % Fe a 8% Ni) vyráběly především meče, které díky obsahu niklu nekorodovaly a byly velmi pevné. Čistý kov připravil teprve v roce 1751 švédský chemik Axel Frederik Cronstedt z odpadní rudy připomínající měď svou načervenalou barvou. Ruda, ze které vycházel, se nazývala Kupfernikl a jednalo se o nikelit (NiAs) , a proto kov dostal jméno nikl. [5]

1.1.3 Výroba niklu

Pokud se vychází ze sulfidických rud, tak se nejdříve obohatí flotací a magnetickou separací. K takto upravené rudě, která obsahuje především Ni, Cu a Fe se přidá křemen a celá směs se praží a taví. Přítomné železo se tímto procesem přes oxid převede na křemičitan a odstraní se jako struska. Po zchladnutí se směs rozdělí na dvě části, a to Ni_3S_2 a Cu_2S , které se od sebe dají mechanicky oddělit. Část obsahující nikl se může buď používat při tavení železa jako legující složka nebo se může rafinovat na čistý kov. To se může dít elektrolyticky, kdy se kov zredukuje uhlíkem a v roztoku síranu nebo chloridu nikelnatého se vyloučí na katodě čistý kov.

Druhým způsobem rafinace je Mondův způsob. Při tomto způsobu se nikl obsahující část nejdříve praží, aby se převedla na oxid nikelnatý. Tento oxid je zredukován vodíkem na nikl, který se následně převede na tetrakarbonyl niklu. Tyto reakce probíhají dle rovnic.



Vzniklý tetrakarbonyl niklu se převede přes tablety z čistého niklu při 230 °C, při čemž se rozloží na čistý kov a oxid uhelnatý, který se vrací zpět pro přípravu nového tetrakarbonylu niklu. [1]

1.1.4 Vlastnosti a reaktivita

Nikl je stříbrošedý lesklý kov, který se dá výborně leštit. Jeho atomové číslo má hodnotu 28 a nachází se tak v 10. skupině a 4. periodě periodické tabulky prvků. Existuje 5 jeho izotopů. Společně s železem a kobaltem tvoří triádu železa. Valenční vrstva elektronů je charakterizována uspořádáním $3d^8 4s^2$. Ve sloučeninách dosahuje nejčastěji oxidačního stavu II, ale jsou známy také oxidační stavy -I, 0, I, III a IV. Co se týká jeho dalších vlastností, je nikl feromagnetický kov s Curieovou teplotou 357 °C. Jako ostatní kovy je dobře kujný a tvárný. Čistý nikl zaujímá plošně centrovanou kubickou mřížku. Na vzduchu je stálý, ale má tendenci se pokrývat vrstvičkou oxidu, a to především po zahřátí. V jemně práškové formě je pyroforický. Za tepla se slučuje s B, Si, P, S a halogeny, při zahřátí do červena se oxiduje vodní parou. Zvolna se rozpouští ve zředěných kyselinách, ale v koncentrovaných se pasivuje. Suché halogenovodíky na něj nepůsobí a odolává také roztokům hydroxidů. Nikl jako takový velmi ochotně tvoří komplexní soli, a to nejen jako soli nikelnaté, ale i jako nikl. Příkladem je tetrakarbonyl niklu, kde se nikl vyskytuje v oxidačním stavu 0. Vodné roztoky solí nikelnatých zase naopak tvoří kationty hexaaquanikelnaté, které způsobují zelenou barvu roztoků. Jeho další vlastnosti jsou shrnuty v následující tabulce. [1, 6, 7]

Tabulka 1: Tabulka vlastností niklu [1]

Vlastnost	jednotka	hodnota
kovový poloměr	nm	0,125
iontový poloměr	nm	0,069
bod tání	°C	1 452
bod varu	°C	2 900
hustota	$g.cm^{-3}$	8,908
elektronegativita		1,8

1.1.5 Využití niklu ve slitinách

Díky své velmi dobré odolnosti proti atmosférické korozi, která je dána tvorbou kompaktní pasivní ochranné vrstvy, se nikl používá k pokovování. Také se používá v mnoha kovových slitinách. Podle způsobu využití se jedná o tři typy slitin.

Prvním typem jsou konstrukční slitiny, kam patří především monely - jako slitina niklu s asi 30 % mědi a eventuálně dalšími přísadami. Monely vynikají především zvýšenou odolností proti neoxidujícím kyselinám. Další slitinou odolnou proti kyselinám je slitina niklu s molybdenem známá jako Hastelloy. Slitiny niklu s křemíkem nebo hliníkem zase naopak vynikají velkou pevností. Nikl se také používá k legování železa, kde je nejdůležitější takzvaná nerezová ocel. Jedná se o slitinu železa, chromu a niklu, která oplývá velmi dobrou odolností proti korozi.

Další slitiny mají zvláštní fyzikální vlastnosti. Jedná se především o termočlánky založené na existenci tzv. Seebeckova jevu (jsou-li spojeny dva různé kovy, tak na jejich koncích vzniká elektromotorické napětí, které se mění v závislosti na teplotě). Pro tyto účely se používá slitina niklu s 11 % chromu. Další využití spočívá v odporových slitinách, kde se k niklu přidává až 23 % chromu.

Posledním typem slitin jsou žárovečné a žáruvzdorné. Prakticky výhradně se používají pro výrobu oběžných kol a lopatek plynových turbín. Chemicky se jedná o složité slitiny s chromem, kobaltem, wolframem, hliníkem, titanem a dalšími prvky. [8]

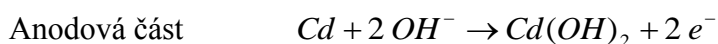
1.1.6 Další využití niklu

1.1.6.1 Antikorozní ochrana

Niklování slouží především k pokovování drobných ocelových předmětů. U ostatních kovů je někdy zapotřebí nejdříve pokovovat kov mědí a následně až niklem. Vzniklá ochranná vrstva dobře odolává atmosférické korozi a vodním roztokům při neutrální až alkalickém prostředí. Popřípadě se poniklování provádí za okrasným účelem, protože nikl má velmi lesklý povrch. K pokovování je možné použít dva způsoby. První je galvanické pokovování v roztocích nikelnatých solí (nejčastěji síran a chlorid nikelnatý) nebo je druhou možností bezproudové pokovování v roztoku nikelnaté soli a redukčního činidla. [9]

1.1.6.2 Galvanické články

Galvanické články založené na sloučeninách niklu a kadmia patří mezi důležité a velmi často používané typy baterií. V člancích probíhají tyto dva děje:



Velkou výhodou tohoto typu baterií je jejich možnost opakovaně je nabíjet. [10]

1.1.6.3 Katalytické účinky

Nikl jako čistý kov se využívá ve formě prášku pro hydrogenaci tuků. Speciálně upravený nikl pro hydrogenace se nazývá Raneyův nikl. Další způsob využití niklu jako katalyzátoru je ve formě oxidů pro další hydrogenační využití, často pro hydrogenační odsířování. [11]

1.1.7 Biologické zastoupení a toxicita niklu

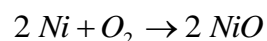
I když je nikl toxický, je obsažen ve stopových množstvích v živých organismech, ale není přesně určena jeho biologická funkce. Při kontaktu s kůží způsobuje vznik vyrážek označovaných jako niklový srab. U některých sloučenin je také podezřelým karcinogenem. Akutní otrava má za následek poškození zažívacího traktu, cév, ledvin, srdce a CNS. Chronická otrava zase naopak různé poškození pokožky a alergie v nejtěžších případech až rakovinu plic, nosní přepážky nebo hltanu. Vysokou toxicitu vykazuje především tetrakarbonyl niklu, který se používá při výrobě niklu Mondovým způsobem. Velkým příjmem niklu do těla je kouření, protože z jedné cigarety přejde do těla asi 1,1 až 3,1 μg niklu. [12]

1.2 Sloučeniny niklu

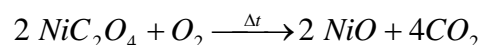
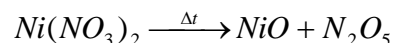
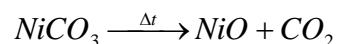
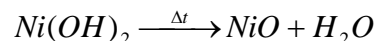
Ve svých sloučeninách se nikl vyskytuje většinou v oxidačním stavu II. V jiných oxidačních stavech se vyskytuje pouze u několika kyslíkatých sloučenin v hydratovaném stavu a u několika komplexních sloučenin. Nikelnaté kationty jsou ve vodných roztocích přítomny jako kationty hexaaquanikelnaté, které způsobují zelenou barvu vodných roztoků sloučenin niklu. [13]

1.2.1 Oxid nikelnatý NiO

Oxid nikelnatý je nejstabilnější oxid niklu. Jeho barva se může pohybovat od nazelenalé přes šedou až po černou v závislosti na vzniku, zejména rychlosti a prudkosti při žhání. Je nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v kyselinách a vodných roztocích amonných solí. Čistý oxid se dá jen obtížně připravit pomocí spalování niklu v atmosféře kyslíku.



Při této reakci vznikají také vyšší oxidy jako Ni_2O_3 , NiO_2 a další nestechiometrické oxidy. Skutečně čistý oxid nikelnatý lze získat zahříváním hydroxidu nikelnatého nebo žháním uhličitanu, dusičnanu nebo šřavelanu nikelnatého. [2]



Obrázek 3: Minerál Bunsenit [16]

Vzniká tak nazelenalý oxid se strukturou NaCl, při prudkém žihání však přechází v drobné krychlové osmistěny a ztrácí schopnost dobře se rozpouštět v kyselinách. Tato rekrystalizace oxidu nikelnatého probíhá při teplotě 660 °C. V přírodě se vyskytuje jako minerál bunsenit viz obrázek 1. [14,15]

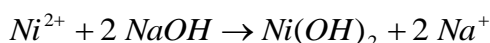
Další vlastnosti oxidu nikelnatého jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2: Tabulka vybraných vlastností NiO [17]

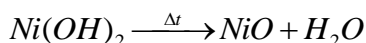
Vlastnost	Jednotka	Hodnota
Teplota tání	°C	1 970
Hustota	g.cm ⁻³	6,670-6,898
Molekulová hmotnost	g.mol ⁻¹	74,69
Krystalová mřížka		BCC

1.2.2 Hydroxid nikelnatý Ni(OH)₂

Hydroxid nikelnatý jako jablkově zelená sloučenina je dobře rozpustný v kyselinách a ve vodných roztocích amoniaku a amonných solích. Přípravuje se reakcí roztoku nikelnatých solí se silnými alkalickými hydroxidy. Nejdříve vzniká nazelenalý gel, který při delším stání krystalizuje. Reakce probíhá dle rovnice

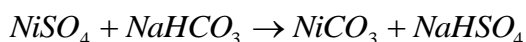


Při žihání hydroxidu dochází již při 230 °C k rozkladu, ale uvolněná voda je stále vázána, a tak se čistý oxid získá až při vyšší teplotě. [15]

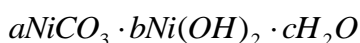


1.2.3 Uhličitan nikelnatý NiCO₃

Uhličitan nikelnatý se vyskytuje jako světle zelená jemně krystalická látka, která je velmi málo rozpustná ve vodě. V závislosti na teplotě sušení se dá připravit i jako hexahydrát. Vylučuje se z roztoků nikelnatých solí přidáním roztoku hydrogenuhlíčanů alkalických kovů. V následující rovnici je tato reakce uvedena u sloučeniny síranu nikelnatého.



Jestliže se roztok nikelnaté soli sráží roztokem uhličitanu alkalického kovu, tak namísto čistého uhličitanu nikelnatého vzniká zásaditý uhličitan o nestechiometrickém uspořádání:



Pokud se použije na přípravu hydrogenuhlíčan amonný nebo pokud bude produkt krystalizovat s jinými uhličity, tak budou vznikat různé podvojně soli.

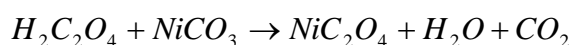
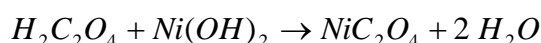
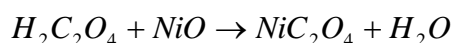
Uhličitan nikelnatý se používá pro přípravu barev a jako výchozí surovina pro výrobu jiných nikelnatých sloučenin. Jeho další vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3: Tabulka chemických vlastností uhličitanu nikelnatého [17]

Vlastnost	Jednotka	Hodnota
Teplota rozkladu	°C	400
Hustota	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,362
Molekulová hmotnost	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	118,70
Krystalová mřížka		monoklinická
Rozpustnost	g na 100 g H_2O	0,009 3
Součín rozpustnosti		$1,37\cdot 10^{-7}$

1.2.4 Šťavelan nikelnatý NiC_2O_4

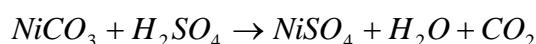
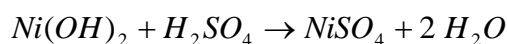
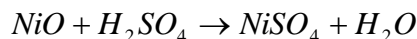
Šťavelan nikelnatý tvoří v roztoku nazelenalé až namodralé vločky. Ve vodě je tato sloučenina nerozpustná, ale rozpouští se v roztocích silných kyselin a v roztoku amoniaku, kde se tvoří komplexní kationy s amoniakem jako ligandem. Dále je také rozpustný ve vroucím roztoku šťavelanu draselného, ze kterého krystalizuje jako podvojná sůl. Šťavelan nikelnatý se připravuje reakcí roztoku kyseliny šťavelové s hydroxidem, oxidem nikelnatým nebo některými nikelnatými solemi.



Pokud je šťavelan dostatečně dlouho sušen při teplotě 100 °C, tak se získá jeho stechiometrické složení s krystalickou vodou, a to $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [2, 15]

1.2.5 Síran nikelnatý

Síran nikelnatý je zelená krystalická látka (hydráty jsou zelené) velmi dobře rozpustná ve vodě, metanolu a etanolu, která se vyskytuje v několika krystalových modifikacích podle množství krystalové vody. Připravuje se rozpouštěním NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nebo NiCO_3 ve zředěné kyselině sírové. Tyto reakce probíhají podle rovnic.



Při technické přípravě se nikl rozpustí v kyselině za přídavku malého množství kyseliny dusičné a vzniklá směs se neutralizuje uhličitanem nikelnatým. Kyselina dusičná je přidávána z důvodu nutnosti oxidace Ni^0 na Ni^{2+} . Po zreagování se směs ochladí a z roztoku se vyloučí hexahydrát síranu nikelnatého. Jestliže by se postupovalo pomocí volné a ne rušené krystalizace, tak by byl získán smaragdově zelený heptahydrát. Ten v suchém prostředí větrá, ale ve vlhkém je stálý. Tepelná stabilita je závislá na typu hydrátu (viz tabulka 4), ale obecně probíhá rozklad dle rovnice



Krystalizuje-li síran s roztoky síranů alkalických kovů nebo síranu amonného, tak vznikají podvojně soli. Z těchto podvojných solí má velký význam modrozelený $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, který se používá pro galvanické niklování kovů. V přírodě se síran nikelnatý vyskytuje jako minerál morenosit viz obrázek 4. [15]



Obrázek 4: Minerál morenosit [18]

Další vlastnosti jednotlivých hydrátů a anhydridu jsou shrnuty v tabulce 4.

Tabulka 4: Tabulka vlastností jednotlivých modifikací síranu nikelnatého [17]

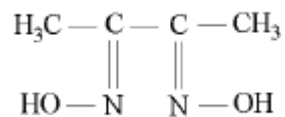
Počet krystalových vod	Teplota rozkladu	M	Hustota	Krystalická mřížka
	°C	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
0	840	154,75	3,68	ortorombická
1	okolo 250	172,77	2,885	monoklinická
6 α modifikace	85 (ztráta 1 vody)	262,86	2,036 až 2,080	tetragonální
6 β modifikace	105 (ztráta 5 vod)			monoklinická
7	31,5 až 103	280,86	1,948	ortorombická

1.2.6 Komplexní sloučeniny

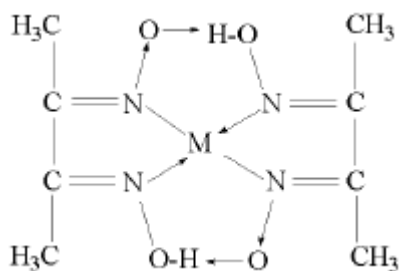
Nikl tvoří velké množství komplexů, ale strukturně se jedná o dva typy, a to oktaedrické a čtvercové uspořádání. Oktaedrické uspořádání má komplex obsažený ve většině vodných roztoků nikelnatých solí $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ nazývaný kationt hexaaquanikelnatý. Tento komplexní kationt způsobuje zbarvení roztoků do zelené barvy. V tomto kationtu se mohou změnit ligandy a vzniknout tak jiné komplexní sloučeniny s oktaedrickým uspořádáním. K tomu dochází u roztoku amoniaku popřípadě amonných solí, kdy molekulu vody nahradí molekula amoniaku, a díky této změně nastávají dvě události. Tou první je změna barevného vnímání ze zelené na modrou a ta druhá je způsobení rozpustnosti sloučenin niklu v roztocích amoniaku a amonných solí.

Dalším druhem komplexních sloučenin jsou sloučeniny s čtvercovou strukturou. Z této kategorie je pravděpodobně nejvýznamnějším zástupcem chelát, sloužící pro gravimetrické stanovení obsahu niklu. Jedná se o sloučeninu vzniklou z nikelnaté soli a látky 2,3-butan-2,3-dien dioximu (jinými názvy Čugajevovo činidlo, diacetyldioxim

nebo dimethylglyoxim) mající červenou barvu. Tento chelát tvoří v zásaditém prostředí stálou sraženinu, která se dá vysušit do přesného složení, a to je základ gravimetrického stanovení niklu. Schématické znázornění činidla i vznikajícího chelátu je vidět na obrázcích 3 a 4. [1, 2]



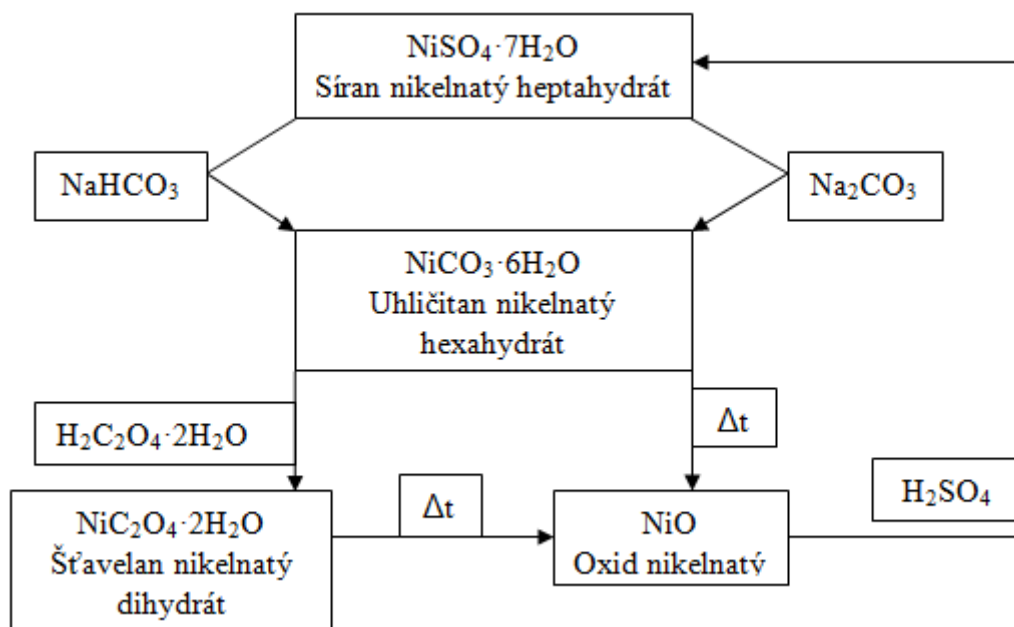
Obrázek 5: Molekula 2,3-butan-2,3-dien dioximu [19]



Obrázek 6: Molekula chelátu niklu s Čugajevovým činidlem [19]

2 Experimentální část

V praktické části bylo úkolem vyhledat optimální způsob přípravy tří po sobě následujících sloučenin niklu. Tyto sloučeniny byly zvoleny tak, aby jejich příprava odpovídala požadavkům, které jsou kladeny na studenty v předmětu Praktikum z anorganické chemie II, a to především z hlediska technické náročnosti, toxicitě látek, ale také časové náročnosti. U vybraných sloučenin byla také zvažena možnost paralelní přípravy. Ke všem těmto přípravám byly vypracovány návody s časovým harmonogramem. Vycházející buď z upravených postupů, nebo z obecných rovnic reaktivity. Použité postupy byly optimalizovány při praktických přípravách tak, aby šlo o co nejefektivnější přípravu. U konečného produktu reakcí pak byla ověřena správnost chemického složení, tudíž správnost celé posloupnosti reakcí.



Obrázek 7: Schéma příprav jednotlivých sloučenin

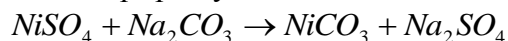
2.1 Příprava uhličitanu nikelnatého

Uhličitan nikelnatý je světle zelená, jemně krystalická látka, která je téměř nerozpustná ve vodě.

2.1.1 Příprava uhličitanu nikelnatého pomocí uhličitanu sodného

Přípravou uhličitanu nikelnatého použitím uhličitanu sodného dochází ke vzniku zásaditého uhličitanu, který však pro další použití nevádí, neboť jeho reaktivita je podobná jako u čistého uhličitanu nikelnatého.

Rovnice přípravy:



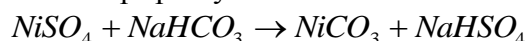
Vedlejší produkt je velmi dobře odstranitelný ze sraženiny, z důvodu dobré rozpustnosti ve vodě ($R_{20}=19,2$ a $R_{60}=45,3$), a tak se dá odstranit dekantací.

23,7 g heptahydrátu síranu nikelnatého bylo rozpuštěno ve 100 cm³ destilované vody, která byla zahřátá přibližně na 60 °C. Ekvimolární množství s 5% nadbytkem uhličitanu sodného bylo rozpuštěno v 60 cm³ vody, která byla také zahřátá na 60 °C. Roztok uhličitanu byl přidáván k roztoku síranu po malých dávkách za neustálého míchání. Po přidání veškerého roztoku byla vzniklá směs ponechána za občasného promíchání asi 10 minut stát. Po ukončení vývoje bublinek, které odpovídají úniku oxidu uhličitého při vzniku zásadité podoby uhličitanu, byla směs dekantována a poté filtrována na Büchnerově nálevce. Vzniklá sraženina byla promývána destilovanou vodou do odstranění síranových iontů, jejichž přítomnost byla kontrolována pomocí reakce s 5% roztokem chloridu barnatého, se kterým sírany dávají bílý zákal způsobený sraženinou BaSO₄. Vzniklý uhličitan byl sušen při teplotě do 80 °C nebo byl použit pro přípravu další sloučeniny. [14, 15]

2.1.2 Příprava uhličitanu nikelnatého pomocí hydrogenuhličitanu

Příprava uhličitanu nikelnatého z hydrogenuhličitanu sodného se velmi podobá přípravě z uhličitanu, ale s tím rozdílem, že by již neměl vznikat zásaditý uhličitan.

Rovnice přípravy:



Vedlejší produkt je velmi dobře odstranitelný ze sraženiny, protože je velmi dobře rozpustný ve vodě ($R_{25}=28,6$), a tak se dá odstranit dekantací.

23,7 g heptahydrátu síranu nikelnatého bylo rozpuštěno ve 100 cm³ destilované vody, která byla zahřátá přibližně na 60 °C. Ekvimolární množství hydrogenuhličitanu sodného bylo rozpuštěno v 60 cm³ vody, která byla také zahřátá na 60 °C. Roztok hydrogenuhličitanu byl přidáván k roztoku uhličitanu po malých dávkách za neustálého míchání. Po přidání veškerého roztoku byla vzniklá směs ponechána asi 10 minut stát. Poté byla čirá kapalina slita a směs byla filtrována na Büchnerově nálevce. Vzniklá sraženina byla promývána destilovanou vodou do odstranění síranových iontů, jejichž přítomnost byla kontrolována pomocí reakce s 5% roztokem chloridu barnatého, se kterým sírany dávají bílé zakalení z důvodu vzniku BaSO₄. Vzniklý uhličitan byl sušen při teplotě do 80 °C nebo byl použit pro přípravu další sloučeniny. [20]

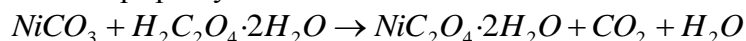
2.2 Příprava šťavelanu nikelnatého

Tato nazelenalá látka je téměř nerozpustná ve vodě. Jestliže se suší při 100 °C, získá se jako dihydrát.

2.2.1 Příprava šťavelanu nikelnatého z uhličitanu nikelnatého

Připravuje se srážením roztoků hydroxidu, uhličitanu, popřípadě jiných nikelnatých solí pomocí roztoku kyseliny šťavelové.

Rovnice přípravy:



Byl připraven nasycený roztok kyseliny šťavelové při 20 °C, do kterého byl přidán uhličitan nikelnatý v ekvivalentním množství. Směs byla pro zvýšení rychlosti reakce zahřána přibližně na 90 °C a na této teplotě byla směs ponechána, dokud se nepřestaly tvořit bublinky unikajícího oxidu uhličitého. Poté byla směs ochlazená na laboratorní teplotu a filtrována na Büchnerově nálevce. Vzniklý šťavelan byl sušen při 100 °C za vzniku dihydrátu, popřípadě byl ponechán nevysušený pro přípravu další sloučeniny. [15]

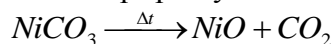
2.3 Příprava oxidu nikelnatého

Tento nazelenalý až šedočerný prášek je nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v kyselinách.

2.3.1 Příprava oxidu nikelnatého z uhličitanu nikelnatého

Vyžiháním uhličitanu nikelnatého vzniká prášek oxidu nikelnatého

Rovnice přípravy:

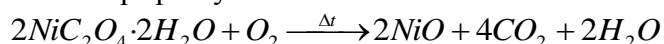


Uhličitan nikelnatý vzniklý přípravou ze síranu nikelnatého byl převeden do železného žihacího kelímku i s filtračním papírem a ihned bylo započato pomalé žihání. Žihání bylo ukončeno, jakmile došlo ke změně barvy ze zelené na šedou. Takto připravený oxid byl po vychladnutí ponechán na přípravu další sloučeniny. [14]

2.3.2 Příprava oxidu nikelnatého ze šťavelanu nikelnatého

Vyžiháním šťavelanu nikelnatého vzniká prášek oxidu nikelnatého

Rovnice přípravy:



Šťavelan nikelnatý vzniklý přípravou ze síranu nikelnatého byl převeden do železného žihacího kelímku i s filtračním papírem a ihned bylo započato pomalé žihání. Žihání bylo ukončeno, jakmile došlo ke změně barvy ze zelené na šedou. Takto připravený oxid byl po vychladnutí ponechán na přípravu další sloučeniny. [15]

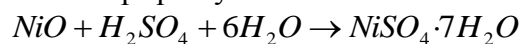
2.4 Příprava síranu nikelnatého

Tato zelená krystalická látka při laboratorní teplotě krystalizuje jako heptahydrát. Je velmi dobře rozpustná ve vodě, methanolu a ethanolu.

2.4.1 Příprava síranu nikelnatého z oxidu nikelnatého

Rozpouštěním oxidu nikelnatého ve zředěné kyselině sírové vzniká síran nikelnatý, který krystalizuje s různým počtem molekul vod v závislosti na podmínkách krystalizace.

Rovnice přípravy:



Byla sestavena aparatura z baňky s plochým dnem a zpětného chladiče. V baňce bylo k oxidu nikelnatému přidáno ekvivalentní množství 10 obj.% kyseliny sírové. Směs byla zahřívána, dokud v reakční nádobě nezreagoval veškerý oxid nikelnatý. Poté byla reakční směs zahuštěna na takový objem, aby po ochlazení na laboratorní teplotu zůstal nasycený roztok. Takto zahuštěná směs byla ponechána k volné krystalizaci při laboratorní teplotě. [15]

3 Výsledky a diskuze

3.1 Příprava hexahydrátu uhličitanu nikelnatého $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Uhličitan nikelnatý byl připravován pomocí dvou postupů. Jednalo se srážení $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pomocí Na_2CO_3 nebo pomocí NaHCO_3 .



Obrázek 8: Připravený uhličitan nikelnatý

3.1.1 Příprava pomocí Na_2CO_3

Při přípravě hexahydrátu uhličitanu nikelnatého byl použit mírný nadbytek, a to přibližně 5 až 10 % stechiometrického množství uhličitanu sodného. Po dostatečně dlouhé době byl vzniklý produkt filtrován a promýván vodou. Úplné promytí od vedlejšího produktu a od nezreagovaných reaktantů bylo kontrolováno pomocí reakce s roztokem chloridu barnatého. Celková doba přípravy byla přibližně 60 minut.

3.1.1.1 Praktický výtěžek

K přípravě bylo použito 23,7 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Tato navážka byla zvolena tak, aby vzniklo 10 g uhličitanu nikelnatého za předpokladu vzniku anhydridu. Ve skutečnosti se vzniklý produkt vyskytuje v zásadité a hydratované formě, proto byl pro teoretický výtěžek brán jako hexahydrát.

$$m(\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} = \frac{23,7 \cdot 226,79}{280,88}$$

$$m(\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 19,1 \text{ g}$$

Tabulka 5: Tabulka praktických výtěžků NiCO₃

Pokus číslo	Výtěžek [g]	Výtěžek [%]
1	12,5	65,4
2	13,7	71,7
3	14,0	73,3

Jednotlivé pokusy se od sebe liší podmínkami. V prvním pokusu se jednalo o přípravu dvou roztoků při 60 °C o 5% koncentraci. Směs vzniklá smícháním byla ponechána 10 minut a poté byla zfiltrována. V druhém pokusu byla již zvýšená koncentrace výchozích roztoků, a to na 15% koncentraci. A nakonec ve třetím pokusu byly 15% roztoky po smíchání povařeny. Po 10 minutách stání byla vzniklá směs filtrována. Poslední pokus se podle výtěžku jeví neefektivněji.

3.1.2 Příprava pomocí NaHCO₃

Při přípravě hexahydrátu uhličitany nikelnatého byl použit nadbytek, a to přibližně 5 až 10 % stechiometrického množství hydrogenuhličitany sodného. Po dostatečně dlouhé době byl vzniklý produkt filtrován a promýván vodou. Úplné odstranění vedlejšího produktu a nezreagovaných reaktantů bylo kontrolováno pomocí reakce s roztokem chloridu barnatého. Celková doba přípravy byla přibližně 60 minut.

3.1.2.1 Praktický výtěžek

Teoretický výtěžek byl jako v případě kapitoly 3.1.1.1 19,1 g uhličitany nikelnatého, ale v tomto případě by již neměl vznikat zásaditý uhličitany.

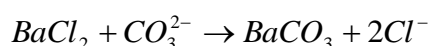
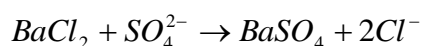
Tabulka 6: Tabulka praktických výtěžků NiCO₃

Pokus číslo	Výtěžek [g]	Výtěžek [%]
1	11,6	60,7

Tento postup nebyl opakován díky své velmi nízké výtěžnosti a díky jemné sraženině, která způsobovala obtížnou filtraci.

3.1.3 Kontrola čistoty

Kontrola čistoty byla prováděna dvěma způsoby. První způsob byl pomocí reakce s 5% roztokem chloridu barnatého. Chlorid barnatý reaguje jak s uhličitany, tak se síranu za tvorby bílého zákalu dle rovnic.



Tento důkaz by měl indikovat dostatečnost promytí vzniklé sraženiny od síranu a hydrogensíranu sodného. Bohužel ve vzniklé sraženině zůstane vždy i malé množství vedlejšího produktu. Navíc samotný produkt má malou rozpustnost ve vodě, a to také napomáhá pozitivnímu důkazu. Ve výsledku potom vzniká velmi slabý bílý zákal, a to i při kvalitním promytí. Z těchto důvodů tento způsob kontroly není moc vhodný. Druhý způsob byl zaměřen na množství unikajícího niklu do filtrátu při filtraci. K tomu

dochází z důvodu malé rozpustnosti produktu. Stanovení niklu bylo uskutečněno pomocí Čugajevova činidla gravimetricky, kdy se vzorek v alkalickém prostředí sráží a vzniklá sraženina se po vysušení při 115 °C zváží. Tento postup byl použit pro produkt připravený pomocí uhličitanu sodného.

$$m(\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = F_{\text{zředeni}} \cdot m(\text{chelát}) \cdot \frac{M(\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{M(\text{chelát})} = 40 \cdot 0,0249 \cdot \frac{226,79}{288,913}$$

$$m(\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,78 \text{ g}$$

Bylo zjištěno, že ve filtrátu je takové množství niklu, které by jinak vytvořilo přibližně 0,8 g hexahydrátu uhličitanu nikelnatého. To odpovídá přibližně 4 % výtěžku. Jestliže tento unikající produkt připočteme k získanému množství uhličitanu, tak dostaneme hodnotu menší než je teoretický výtěžek produktu. Tento rozdíl je způsoben tím, že se jedná o zásaditý uhličitan s nedefinovaným složením, ale pro teoretický výtěžek bylo počítáno, jako by v produktu byl pouze čistý hexahydrát uhličitanu nikelnatého.

3.2 Příprava dihydrátu šťavelanu nikelnatého $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.2.1 Příprava pomocí kyseliny šťavelové

Na přípravu bylo použito ekvimolární množství kyseliny odpovídající teoreticky vzniklému uhličitanu, protože vzniklá směs uhličitanu měla být po filtraci zpracovávána na šťavelan. Po dostatečně dlouhé době byla vzniklá sraženina zfiltrována. Během této doby došlo také k mírné změně barvy ze zelené na modrozelenou. Celková doba přípravy byla přibližně 60 minut.

3.2.1.1 Praktický výtěžek

Pro přípravu bylo použito připravené množství uhličitanu o teoretickém výtěžku 19,1 g.

$$m(\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{M(\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{180,73 \cdot 19,1}{226,79}$$

$$m(\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 15,2 \text{ g}$$

Tabulka 7: Tabulka praktických výtěžků pro $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Pokus číslo	Výtěžek [g]	Výtěžek [%]
1	12,6	82,9
2	12,5	82,2

Jednotlivé pokusy se svojí výtěžností velmi blíží, a to i přes to, že se mírně liší podmínky přípravy - teplota přípravy a doba stání po smíchání reaktantů.

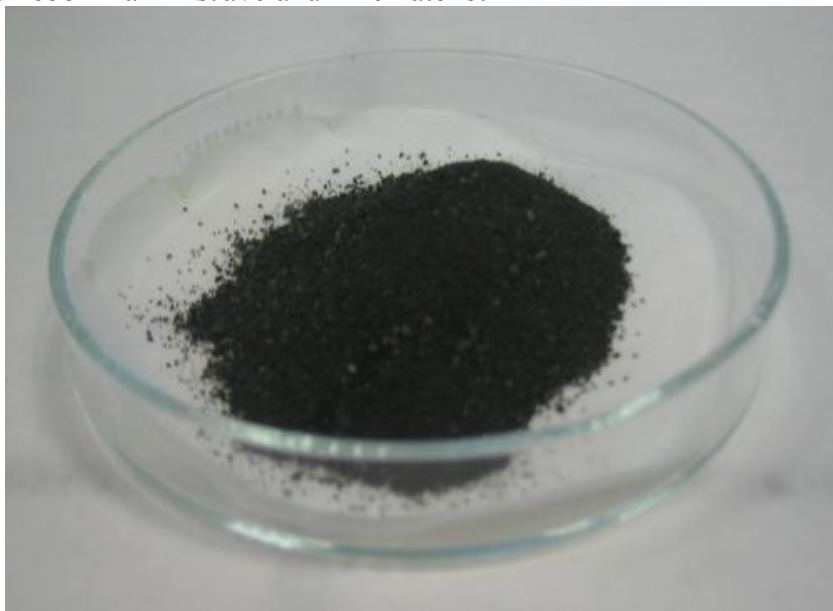
3.2.2 Kontrola čistoty

Kontrola čistoty byla ověřena pouze pomocí rozpustnosti vzniklého šťavelanu ve zředěném roztoku amoniaku, ve kterém se velmi pomalu rozpouštěl za tvorby modrého až fialového roztoku. Co se týká obsahu ostatních nečistot, tak by výsledný

šřavelan mohl být znečiřřen vedleřřmi produkty, které vznikaly jak při přípravě šřavelanu, tak i při přípravě uhliřřitanu.

3.3 Příprava oxidu nikelnatého NiO

Oxid nikelnatý byl připravován pomocí dvou postupů, a to řřháním uhliřřitanu nikelnatého nebo řřháním šřavelanu nikelnatého.



Obrázek 9: Připravený oxid nikelnatý

3.3.1 Příprava pomocí $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pro přípravu byl použit uhliřřitan nikelnatý - jak vysuřený tak i vlhký. V případě vysuřeného probřřhalo řřhání velmi rychle a vzniklý produkt měl svřřtle zelenou až řředou barvu. Naopak při řřhání vlhkého uhliřřitanu bylo nutno řřihat dšřle a vzniklý produkt byl řředý až řředořřerný. Celková doba přípravu byla přřibližně 30 minut.

3.3.1.1 Praktický vřřtřžek

Pro přípravu bylo buď navřřženo 6,6 g uhliřřitanu nikelnatého, nebo byl použit jeřřtř celý vřřtřžek z přípravu uhliřřitanu.

$$m(\text{NiO}) = \frac{M(\text{NiO}) \cdot m(\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{M(\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{74,69 \cdot 19,1}{226,79}$$

$$m(\text{NiO}) = 6,3 \text{ g}$$

Při použití vysuřeného uhliřřitanu bylo použito menřři množství, a proto vychází teoretický vřřtřžek na 2,2 g.

Tabulka 8: Tabulka praktických výtěžků pro NiO

Pokus číslo	Výtěžek [g]	Výtěžek [%]
1 vlhký	6,1	96,8
2 suchý	4,2	190,9

V tabulce 8 je uvedena výtěžnost. Při postupu bez sušení meziproductu, uhličitanu nikelnatého, se blíží 100 %. Naopak u postupu se sušením je výtěžnost téměř dvojnásobná. Tento jev mohl být způsoben již zmiňovaným nedefinovaným uhličitanem nebo jeho přílišným sušením, kdy mohl ztratit svou krystalovou vodu. To by odpovídalo i poměru molárních hmotností, kdy molární hmotnost hexahydrátu je téměř dvojnásobná než anhydridu.

3.3.2 Příprava pomocí $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Pro přípravu oxidu byl použit vysušený šřavelan, ze kterého byl získán šedý až šedočerný prášek. Celková doba přípravy byla přibližně 30 minut.

3.3.2.1 Praktický výtěžek

Pro přípravu bylo naváženo 19,0 g dihydrátu šřavelanu nikelnatého.

$$m(\text{NiO}) = \frac{M(\text{NiO}) \cdot m(\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{74,69 \cdot 19,0}{180,73}$$

$$m(\text{NiO}) = 7,9 \text{ g}$$

Tabulka 9: Tabulka praktických výtěžků NiO

Pokus číslo	Výtěžek [g]	Výtěžek [%]
1	7,6	96,2

Výtěžnost přípravy NiO z $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dosahuje vysoké hodnoty, což potvrzuje fakt, že výchozí sloučenina byla velmi dobře definovaná.

3.3.3 Kontrola čistoty

Kontrola čistoty pomocí teploty tání nemohla být určena, protože získaný produkt má tuto teplotu velmi vysokou. Specifická reakce, pomocí které by byla potvrzena čistota produktu, nebyla v literatuře nalezena. A tak jediná kontrola je barva produktu, který má mít při prudkém žíhání šedou barvu, kterou připravený oxid skutečně měl.

3.4 Příprava heptahydrátu síranu nikelnatého $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Příprava síranu nikelnatého probíhala pouze jedním způsobem, a to reakcí oxidu nikelnatého s kyselinou sírovou.



Obrázek 10: Připravený heptahydrát síranu nikelnatého

3.4.1 Příprava pomocí NiO

Reaktivita NiO připraveného žíháním, jak z uhlíčitanu nikelnatého, tak i ze šťavelanu nikelnatého byla srovnatelná. Reakce probíhala hned po smíchání reaktantů, ale pro úplné zreagování bylo zapotřebí reakční směs vařit. Průběh reakce byl velmi dobře pozorovatelný pomocí barevných změn, které probíhaly. Jednalo se především v první řadě o postupnou změnu barvy ze světle zelené do tmavě zelené v závislosti na zvyšujícím se obsahu síranu nikelnatého, až po zmizení malých částeczek oxidu a vzniku zeleného čirého roztoku. Tento čirý roztok však stále obsahoval malé částičky, které byly způsobeny nečistotami jako například kousky železného kelímku, ale i jiné nečistoty. Z tohoto důvodu musela být do postupu přidána část, ve které se připravený produkt po ochlazení zfiltruje, aby se právě tyto nečistoty odstranily. Dalším vyskytujícím se problémem je velký obsah vody, který nepřiměřeně dlouho prodlužuje volnou krystalizaci. Z tohoto důvodu by se mohl výsledný produkt před krystalizací zahustit. Nutno ale zahustit na takový objem, ze kterého ani po ochlazení na laboratorní teplotu nezačne krystalizovat síran nikelnatý. Toto opatření je nutné, protože při vyšší teplotě by docházelo k vylučování krystalků, které by se však vyskytovaly jako hexahydrát namísto heptahydrátu. Celková příprava i s dodatečnými úkoly trvala přibližně 100 minut.

3.4.1.1 Praktický výtěžek

Nejdříve byl navržený postup vyzkoušen pro různé koncentrace kyseliny sírové. Koncentrace zvolených kyselin byly 20, 10 a 5 objemových %. Při přípravě byla sledována změna barvy vznikajícího roztoku, rychlost rozpouštění oxidu a celkový čas do ukončení zahřívání při reakci. Pro toto ověřování byly použity 3 g NiO.

$$m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{NiO}) \cdot M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{NiO})} = \frac{3 \cdot 280,88}{74,69}$$

$$m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 11,3 \text{ g}$$

Jestliže by byl použit veškerý oxid nikelnatý, který vznikl jako meziprodukt z navazujících řad, tak by měl teoretický výtěžek odpovídat množství síranu nikelnatého použitého na začátku a to 23,7 g.

Tabulka 10: Tabulka praktických výtěžků $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Pokus číslo	Výtěžek [g]	Výtěžek [%]
1	10,3	91,2
2	10,8	95,6
3	10,2	90,3

Co se týká praktické přípravy, tak u kyseliny s největší koncentrací probíhala samotná reakce nejrychleji a již po 20 minutách se reakční směs zdála být čirá. Na druhou stranu v ní byl malý objem vody, a tak měl vzniklý produkt tendenci ulpívat na stěnách. U koncentrace kyseliny 10 obj.% již problém s ulpíváním nebyl, ale reakční doba do vzniku čiré kapaliny byla až po 30 minutách. Poslední a nejslabší koncentrace kyseliny čirý roztok ani po 45 minutách již nevytvořila. Z těchto důvodů byl zvolen postup s koncentrací kyseliny 10 obj.%. Co se týká samotných výtěžků, tak byly i po dvou týdnech volné krystalizace mírně vlhké, protože síran nikelnatý je hygroskopický.

3.4.2 Kontrola čistoty

Kontrola čistoty byla provedena třemi způsoby. Cílem bylo především dokázat skutečný počet krystalových vod v molekule. První způsob kontroly byl pomocí teploty tání krystalů stanovené bodotávkem. Tyto teploty byly porovnávány s teplotou tání heptahydrátu (99 °C) a hexahydrátu (130 °C) uváděných literaturou. [17]

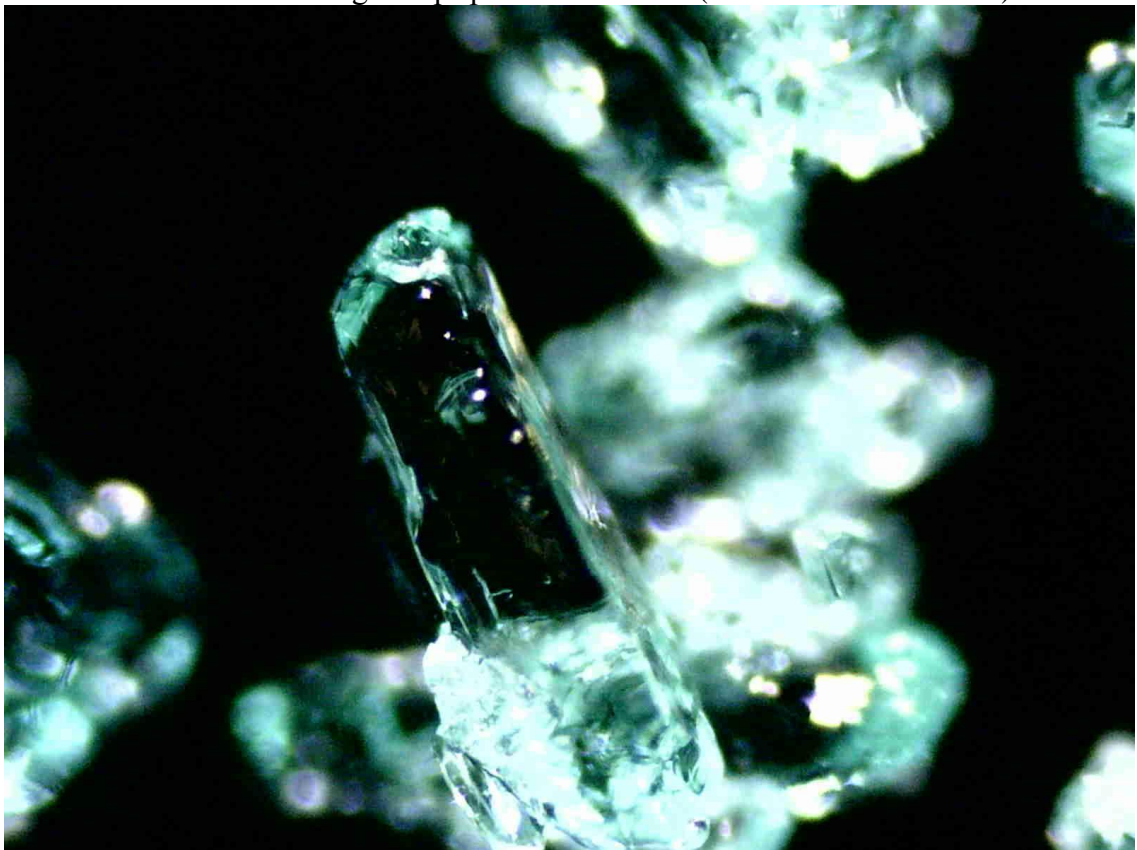
Tabulka 11: Tabulka naměřených teplot

Pokus číslo	Naměřená teplota
1	93,0 °C
2	88,5 °C

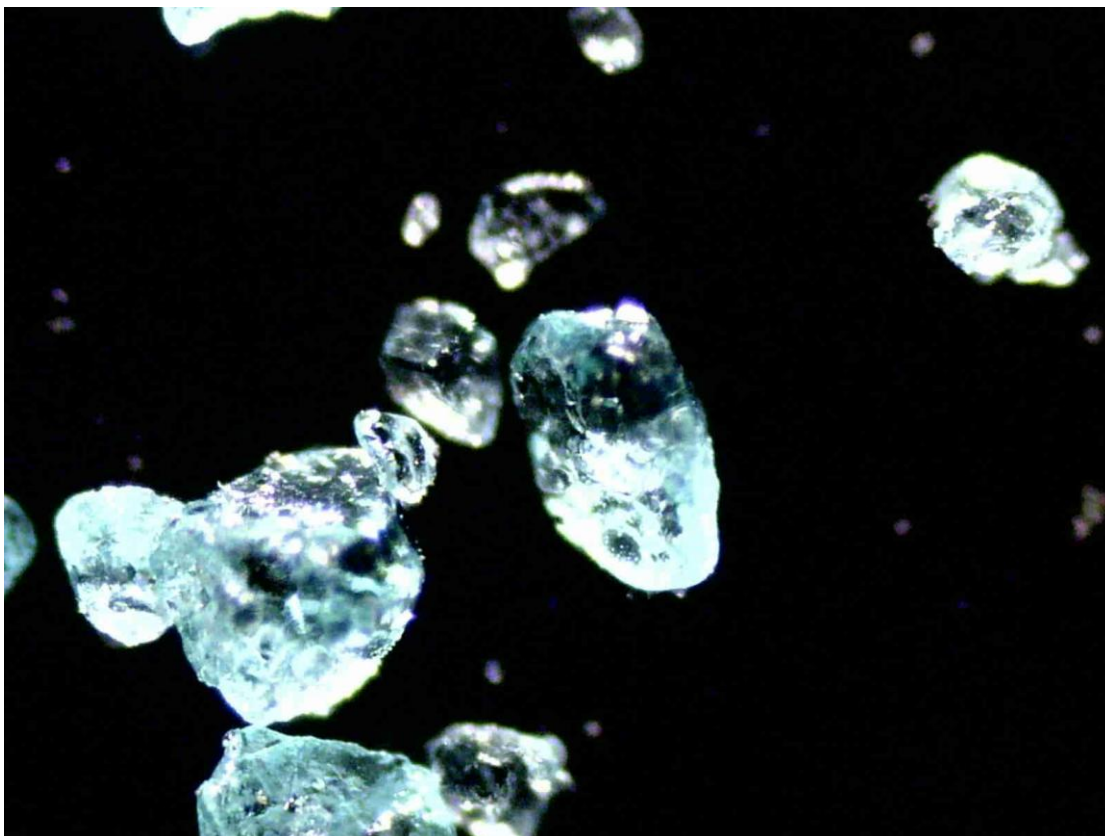
Jak je vidět z tabulky naměřených hodnot, tak teploty tání připraveného síranu nikelnatého byly nižší než 99 °C. Lze tedy usuzovat, že byl opravdu připraven heptahydrát. Nižší teploty tání se dají vysvětlit přítomnou vlhkostí. Další kontrolou bylo porovnání tvaru vzniklých krystalů s komerčně vyrobenými chemikáliemi. Tato možnost se naskytuje díky jiné krystalické mřížce hexahydrátu a heptahydrátu, která způsobuje jiný tvar krystalů.



Obrázek 11: Fotografie připraveného síranu (desetinásobné zvětšení)



Obrázek 12: Fotografie komerčně dodávaného heptahydrátu síranu nikelnatého (desetinásobné zvětšení)



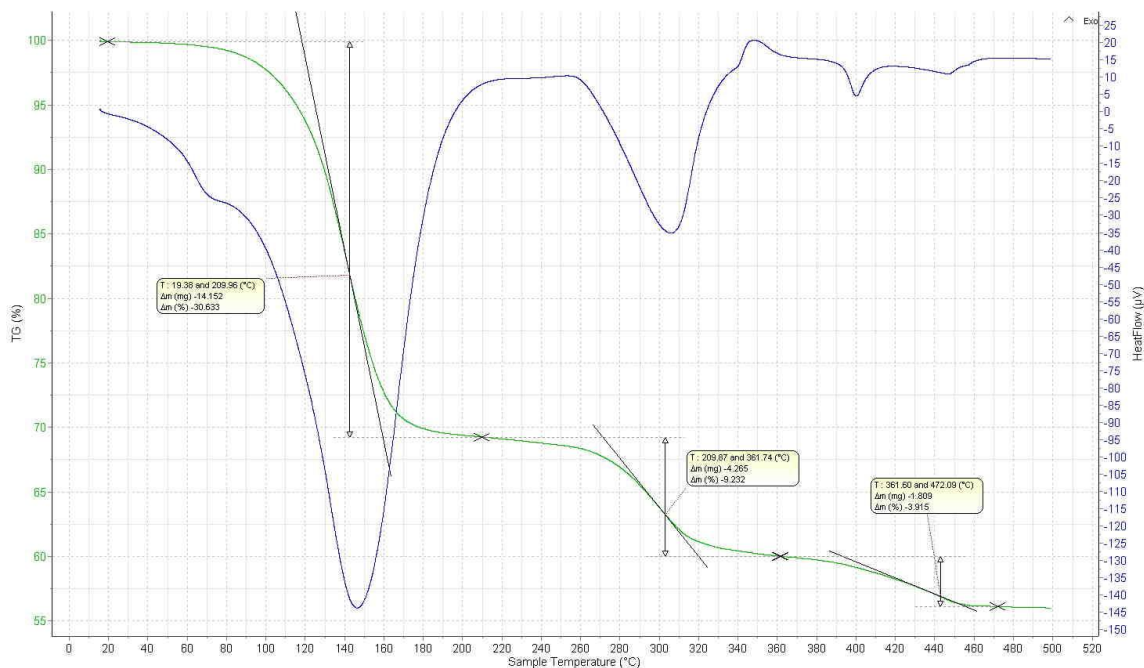
Obrázek 13: Fotografie komerčně dodávaného hexahydrátu síranu nikelnatého (desetinásobné zvětšení)

Jak je vidět na ukázkách, tak krystaly heptahydrátu a připraveného produktu mají podlouhlý tvar na rozdíl od krystalků hexahydrátu, které jsou oválné se všemi stranami přibližně stejně velkými. Poslední a nejdůležitější kontrola byla provedena pomocí termogravimetrie. Na TG grafu můžeme vidět úbytek hmotnosti v závislosti na vzrůstající teplotě, při které dochází při dehydrataci heptahydrátu na anhydrid.

$$x = \frac{x(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NiSO}_4)}{M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} = \frac{100 \cdot 154,76}{280,88}$$

$$x = 55,1\%$$

Jestliže se dehydratací odstraní veškerá voda, tak by teoretický úbytek hmotnosti měl klesnout na 55,1 % původní hmotnosti vzorku. V připraveném síranu nikelnatém byl tento pokles na hodnotu 56,2 %. Lze z toho usuzovat, že připravený síran nikelnatý se opravdu vyskytuje jako heptahydrát.

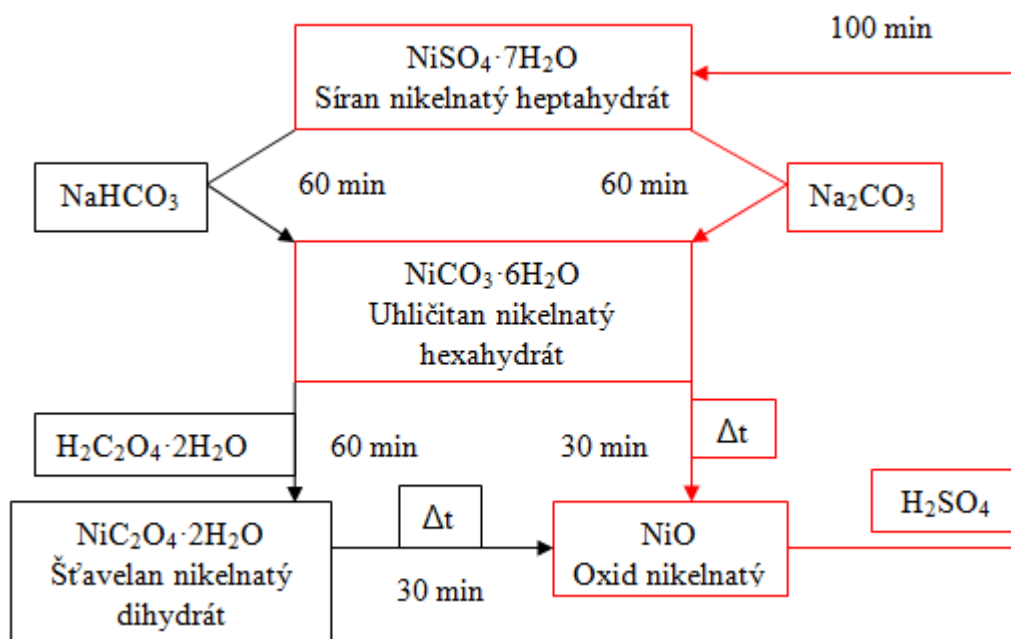


Obrázek 14: TG graf pro připravený síran nikelnatý

3.5 Konečné schéma přípravy tří po sobě následujících sloučenin

Pro finální postup přípravy tří po sobě jdoucích sloučenin niklu byly vybrány následující sloučeniny: hexahydrát uhličitanu nikelnatého, oxid nikelnatý a heptahydrát síranu nikelnatého. Nejdříve byl připravován uhličitan nikelnatý, a to srážením síranu nikelnatého pomocí uhličitanu sodného. Vzniklá sraženina byla po filtraci převedena žiháním na šedý oxid nikelnatý. Tento oxid byl poté za tepla rozpuštěn ve zředěné kyselině sírové a ponechán k volné krystalizaci. Celková doba přípravy těchto sloučenin byla přibližně 190 minut, ale tento čas velmi záleží délce dekantace při přípravě uhličitanu, době žihání při přípravě oxidu a na jeho následné rychlosti rozpouštění v kyselině sírové.

Jednotlivé návody příprav pro studenty jsou uvedeny v přílohách.



Obrázek 15: Schéma příprav sloučenin s vyznačením zvolené cesty a časovým harmonogramem

4 Závěr

Cílem této bakalářské práce byla příprava tří navazujících sloučenin niklu, jejichž postupy by se daly využít v předmětu Praktikum z anorganické chemie II. V teoretické části byly popsány chemické a fyzikální vlastnosti niklu a jeho vybraných sloučenin. V praktické části byly poté optimalizovány postupy příprav jednotlivých sloučenin, a to včetně časového harmonogramu. Získané sloučeniny byly podrobeny pomocí dostupných metod kontrole čistoty. Jednotlivé návody pro přípravu tří po sobě jdoucích sloučenin jsou uvedeny v přílohách.

Cíle bakalářské práce byly splněny.

Použité zkratky

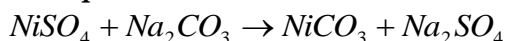
CNS	centrální nervová soustava
BCC	body-centered cubic (kubická tělesně centrovaná mřížka)
R_{xy}	rozpuštnost ve vodě při xy °C
Δt	změna teploty (zahřívání, žihání)
M	molární hmotnost
$F_{zředeni}$	faktor zředění při gravimetrickém stanovení
TG	termogravimetrie (termogravimetrický)

Příloha 1

Uhličitan nikelnatý

Uhličitan nikelnatý je světle zelená jemně krystalická látka, téměř nerozpustná ve vodě (součin rozpustnosti $1,37 \cdot 10^{-7}$). Při zahřívání postupně uvolňuje krystalovou vodu a při 400 °C se rozkládá na oxid nikelnatý a oxid uhličitý. Jestliže použijeme k přípravě uhličitan sodný, tak bude vznikat zásaditý uhličitan o nestechiometrickém složení $aNiCO_3 \cdot bNi(OH)_2 \cdot cH_2O$.

Princip:



Postup:

23,7 g heptahydrátu síranu nikelnatého rozpustíme ve 100 cm³ destilované vody, která je zahřátá přibližně na 60 °C. Ekvimolární množství s 5% nadbytkem uhličitanu sodného rozpustíme v 60 cm³ vody, která byla také zahřátá přibližně na 60 °C. Roztok uhličitanu přidáváme po malých dávkách k roztoku síranu za neustálého míchání. Po přidání veškerého roztoku vzniklou směs zahřejeme k varu a poté ponecháme za občasného promíchání asi 10 minut stát. Po ukončení vývoje bublinek, které odpovídají úniku oxidu uhličitého při vzniku zásadité podoby uhličitanu, vzniklou sraženinu promýváme destilovanou vodou do odstranění síranových iontů, jejichž přítomnost kontrolujeme pomocí zkumavkové reakce s 5% roztokem chloridu barnatého, se kterým dávají sírany bílou sraženinu. Následně filtrujeme na Büchnerově nálevce. Vzniklý uhličitan sušíme při teplotě do 80 °C nebo ho použijeme pro přípravu další sloučeniny.

Kontrolní otázky:

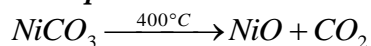
1. Určete teoretické výtěžky uhličitanu nikelnatého za předpokladu, že vzniká jako hexahydrát a jako anhydrid.
2. Jaká další složka kromě uhličitanu nikelnatého se vyskytuje v zásaditém uhličitanu nikelnatém?
3. Lze připravit uhličitan nikelnatý i jinými způsoby? Liší se výsledný produkt nějakým způsobem?
4. Jaké jsou další ve vodě nerozpustné sloučeniny niklu?
5. Jaká je reakce síranů s chloridem barnatým? Co vznik bílého zakalení signalizuje?

Příloha 2

Oxid nikelnatý

Tento nazelenalý až šedočerný prášek se nerozpouští ve vodě, ale snadno se rozpouští ve zředěných roztocích silných kyselin. Přípravuje se žiháním uhličitanu nikelnatého.

Princip:



Postup:

Uhličitan nikelnatý vzniklý přípravou ze síranu nikelnatého i s filtračním papírem sbalíme do železného žihacího kelímku a ihned započneme pomalé žihání. Žihání ukončíme, jakmile dojde ke změně barvy ze zelené na šedou. Takto připravený oxid po vychladnutí použijeme pro přípravu další sloučeniny.

Kontrolní otázky:

1. Určete teoretický výtěžek oxidu nikelnatého.
2. Lze tento oxid připravit i jinými způsoby? Napište jejich rovnice.
3. Existují i jiné oxidy niklu? Jaká je jejich stabilita?
4. Vyskytuje se tento oxid v přírodě jako minerál?

Příloha 3

Heptahydrát síranu nikelnatého

Tato zelená krystalická látka při laboratorní teplotě krystalizuje jako heptahydrát, který je velmi dobře rozpustný ve vodě. Při zahřívání postupně ztrácí krystalovou vodu, a to již od 30 °C. Při 250 °C ztrácí poslední krystalovou vodu a při 840 °C se rozkládá na oxid nikelnatý a oxid siřičitý. Připravuje se reakcí niklu nebo oxidu nikelnatého se zředěnou kyselinou sírovou.

Princip:



Postup:

V digestoři sestavíme aparaturu složenou z baňky s plochým dnem a zpětného chladiče. V baňce k veškerému připravenému oxidu nikelnatému přidáme ekvivalentní množství kyseliny sírové o koncentraci 10 obj.%. Směs postupně zahříváme, dokud v reakční baňce nezreaguje veškerý oxid nikelnatý. Poté reakční směs zahustíme na takový objem, aby po ochlazení na laboratorní teplotu zůstal nasycený roztok. Takto zahuštěnou směs ponecháme k volné krystalizaci při laboratorní teplotě. V případě přítomnosti nečistot roztok před zahuštěním filtrujeme.

Kontrolní otázky:

1. Určete teoretický výtěžek heptahydrátu síranu nikelnatého.
2. Jaké je minimální množství vody, ve kterém se dá rozpustit připravený síran nikelnatý, a to při 20 a 100 °C?
3. Jaký komplexní kationt tvoří nikelnaté soli ve vodních roztocích?
4. Jaký je strukturní vzorec tohoto kationtu?
5. Jaké existují jiné hydratované formy síranu nikelnatého?
6. Z jakých důvodů je při této přípravě užita volná krystalizace namísto rušené a jaké jsou hlavní nevýhody volné krystalizace?

Použitá literatura

- [1] GREENWOOD, N; EARNSHAW, Alan. Chemie prvků. 1. vyd. Praha : Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9.
- [2] COTTON, F.A.; WILKINSON, G. Anorganická chemie. Praha : Academia, 1973. 1104 s.
- [3] Geomuseum : Technishe univerität Claustahl [online]. 2011 [cit. 2011-04-20]. Millerit. Dostupné z WWW: <<http://geomuseum.tu-clausthal.de/minerale.php?section=21200&level=10&name=Millerit>>.
- [4] Niccolite [online]. 2010 [cit. 2011-04-20]. The mineral mine. Dostupné z WWW: <<http://www.mine-engineer.com/mining/mineral/niccolite.htm>>.
- [5] ENGELS, S.; NOWAK, A. Chemické prvky - historie a současnost. Praha : SNTL, 1977. 367 s.
- [6] KŮTEK, František: Anorganická chemie – kovy vedlejších podskupin. Praha: SNTL,1996. 140 s. ISBN 80-7078-692-2.
- [7] KAŠPÁREK, F., PASTOREK, R., ŠINDĚLÁŘ, Z. BŘEZINA, F.: Anorganická chemie. 2. vyd. Olomouc : VUP, 2001. 394 s. ISBN 80-244-0311-0.
- [8] HOLEČEK, Stanislav; STOLAŘ, Pavel; ŠERÁK, Jan. Kovové konstrukční materiály II. 1. vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-708-0350-9.
- [9] TULKA, Jaromír. Povrchové úpravy materiálů. Vyd. 1. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemické, 2005. 135 s. ISBN 80-214-3062-1.
- [10] ZUMDAHL, Steven S; ZUMDAHL, Susan A. Chemistry. 6th ed., media enhanced ed. Boston : Houghton Mifflin Company, 2006. 110288 s. ISBN 06-186-1032-4.
- [11] KIZLINK, Juraj. Technologie chemických látek. 3. přeprac. a dopl. vyd. Brno : Vysoké učení technické, 2005. 282 s. ISBN 80-214-2913-5.
- [12] PALEČEK, Jaroslav; HORÁK, Josef; LINHART, Igor. Toxikologie a bezpečnost práce v chemii. 1. vyd. Praha : VŠCHT, 1999. 189 s. ISBN 80-708-0266-9.
- [13] HESLOP, R.B. Anorganická chemie : průvodce pro pokročilé studium. Praha : SNTL, 1982. Sign: PK-0094.471
- [14] RHAMDHANI, M.A.; JAK, E.; HAYES, P.C. Basic Nickel Carbonate: Part I. Microstructure and Phase Changes during Oxidation and Reduction Processes. Metallurgical and Materials Transactions B [online]. 2008-04-01, 39, [cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11663-007-9124-4>>.
- [15] REMY, Heinrich. Anorganická chemie. 2. čes. vyd. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1971. 816 s.

[16] Mineralienatlas [online]. 2010 [cit. 2011-04-13]. Bunsenit. Dostupné z WWW: <<http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Bunsenit>>.

[17] VOHLÍDAL, Jiří; ŠTULÍK, Karel; JULÁK, Alois. Chemické a analytické tabulky. 1. vyd. Praha : Grada, 1999. 647 s. ISBN 80-716-9855-5.

[18] Mindat.org [online]. 2007 [cit. 2011-04-12]. Morenosit. Dostupné z WWW: <<http://www.mindat.org/photo-93948.html>>.

[19] Kvantitativní analýza. Brno : Vysoké učení technické V Brně, 2003. 54 s.

[20] Katedra chemie a didaktiky chemie [online]. 2011 [cit. 2011-04-20]. Materiály k předmětům. Dostupné z WWW: <[http://userweb.pedf.cuni.cz/wp/kch/files/2010/10/DoplnekUlohAOCH1.pdf](http://userweb.pedf.cuni.cz/wp/kch/vyuka/ke-stazeni/userweb.pedf.cuni.cz/wp/kch/files/2010/10/DoplnekUlohAOCH1.pdf)>.