

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Carl Wilhelm Scheele a jeho objevy v chemii

Autor práce

Tomáš Holík

Vedoucí práce

Mgr. Peter Antal, Ph.D.

Studijní obor

Chemie pro víceoborové studium – Matematika

Olomouc 2020

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: Tomáš Holík

Název práce: Carl Wilhelm Scheele a jeho objevy v chemii

Typ práce: bakalářská práce

Pracoviště: Katedra anorganické chemie, PřF Univerzity Palackého v Olomouci

Vedoucí práce: Mgr. Peter Antal, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2020

Abstrakt:

Tato bakalářská práce je zaměřena především na život a objevy v oblasti chemie jednoho významného švédského farmakologa a vědce Carla Wilhelma Scheeleho (1742–1786). Teoretická část práce klade důraz na přiblížení běžnému čtenáři, jak tato osobnost dokázala ve své době učinit, tak zásadní objevy na poli anorganické a organické chemie, z kterých i přes modernizaci výrobních postupů naší doby můžeme těžit dodnes. Praktická část naopak spočívá v provedení některých pokusů, které sám Scheele za svůj život učinil, a jejich následnou analýzu.

Klíčová slova: Carl Wilhelm Scheele, prvky, sloučeniny

Počet stran: 48

Jazyk: čeština

Bibliographic identification

Author's first name and surname:	Tomáš Holík
Title of thesis:	Carl Wilhelm Scheele and his discoveries in chemistry
Type of thesis:	bachelor thesis
Department:	Department of Inorganic Chemistry, Palacky University in Olomouc
Supervisor:	Mgr. Peter Antal, Ph.D.
The year of presentation:	2020

Abstract:

This bachelor thesis is mainly focused on the life and discoveries in the field of chemistry, one major Swedish pharmacist and scientist Carl Wilhelm Scheele (1742-1786). The theoretical part of the thesis puts the emphasis on the approach to the ordinary reader, how this person was able in his time to make such fundamental discoveries to the field of inorganic and organic chemistry, of which despite the modernization of the production processes of our time, we can benefit today. The practical part on the contrary, lies in the implementation of some of the experiments, which alone Scheele for his life has made, and their subsequent analysis.

Keywords:	Carl Wilhelm Scheele, elements, compounds
Nuber of pages:	48
Language:	Czech language

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci psal zcela samostatně pod odborným vedením
Mgr. Petera Antala, Ph.D. za použití pramenů uvedených v seznamu literatury.

V Olomouci dne 2020

.....

Holík Tomáš

Chtěl bych tímto upřímně poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce Mgr. Peteru Antalovi, Ph.D., za poskytnutí cenných rad, času při řešení bakalářské práce a za připomínky a nápady, díky nimž mohla vzniknout tato rozsáhlá práce zachycující život historicky významného farmakologa Carla Wilhelma Scheeleho. Dále bych chtěl poděkovat paní Pavle Richterové za provedení elementární analýzy a všem pracovníkům katedry anorganické chemie za umožnění vypracovat předloženou bakalářskou práci.

OBSAH

1.	ÚVOD	8
2.	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1.	CARL WILHELM SCHEELE – ŽIVOTOPIS.....	9
2.2.	FLOGISTONOVÁ TEORIE	11
2.3.	NEJVÝZNAMNĚJŠÍ OBJEVY V CHEMII.....	12
2.3.1.	Objevy v anorganické chemii.....	12
2.3.1.1.	Fluorit a kyselina fluorovodíková.....	12
2.3.1.2.	Scheeleho zeleň	13
2.3.1.3.	Příprava fosforu z paroží a zvířecích kostí	14
2.3.1.4.	Experimentování s pyroluzitem – objev manganu, chloru a barya.....	15
2.3.1.5.	Přeměna chloridu sodného na uhličitán sodný	17
2.3.1.6.	Zkoumání sloučenin barya	18
2.3.1.7.	Rozklad kyseliny dusičné světlem	18
2.3.1.8.	Izolace kyseliny kyanovodíkové z Pruské modři.....	19
2.3.1.9.	Objev kyseliny trihydrogenarseničné.....	21
2.3.1.10.	Zkoumání ohně a vzduchu	23
2.3.2.	Objevy v organické chemii	26
2.3.2.1.	Extrakce kyseliny benzoové.....	26
2.3.2.2.	Izolace kyseliny citronové	27
2.3.2.3.	Izolace kyseliny mléčné	28
2.3.2.4.	Pasterizace octa	30
2.3.2.5.	Příprava glycerolu z tuku	30
2.3.2.6.	Izolace a zkoumání kyseliny šťávelové.....	31
3.	PRAKTICKÁ ČÁST	34
3.1.	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	34
3.2.	POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY	34
3.3.	PRAKTICKÉ ÚKOLY	34
3.3.1.	Úkol číslo 1: Izolace kyseliny benzoové ze Styraoxové pryskyřice.....	34
3.3.2.	Úkol číslo 2: Termoluminiscence fluoritu.....	36
3.3.3.	Úkol číslo 3: Zkumavkové reakce se vzorkem pyroluzitu	37
3.3.4.	Úkol číslo 4: Příprava učebních materiálů pro žáky SŠ	38

4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	39
4.1.	DOKUMENTACE A VYHODNOCENÍ PROVÁDĚNÝCH ÚLOH.....	39
4.1.1.	Úkol číslo 1: Izolace kyseliny benzoové ze Styraxové pryskyřice.....	39
4.1.2.	Úkol číslo 2: Termoluminiscence kazivce	40
4.1.3.	Úkol číslo 3: Zkumavkové reakce se vzorkem pyroluzitu	41
4.1.4.	Úkol číslo 4: Příprava učebního materiálu pro žáky SŠ	44
5.	ZÁVĚR.....	45
6.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	46
7.	PŘÍLOHY	48

1. ÚVOD

V dnešní době jen málokdo slyšel z mého pohledu o velmi významném švédském farmakologovi 18. století Carlu Wilhelmu Scheelem (1742–1786), který proslul svou badatelskou prací jak na poli anorganické chemie, kde objevil například prvky jako mangan, molybden, wolfram, kyslík, baryum, chlor a mnoho sloučenin, tak na poli organické chemie, kde jako první izoloval či extrahoval kyselinu močovou, kyselinu mléčnou, kyselinu citronovou, kyselinu benzoovou a mimo to i jiné látky.

Ačkoliv zemřel v relativně mladém věku (43 let), provedl za svůj život značné množství experimentů a pracoval v mnoha lékárnách coby zkušený farmakolog. I navzdory své samotářské a krotké povaze se dokázal spřátelit s mnoha vlivnými lidmi, jako byl například profesor chemie z Královské švédské akademie věd Torbern Bergman (1735–1784), který mu jako jeden z mála pomohl nastartovat jeho slibnou kariéru v oblasti chemie, neboť s ním za svého života Scheele úzce spolupracoval.

Cílem mé bakalářské práce je v teoretické části přiblížit žákům, studentům i běžnému čtenáři život a objevy Carla Wilhelma Scheeleho. Chtěl bych i poukázat na to, do jaké míry obohatil chemii, kterou známe dnes, a s jakými neobyčejnými a zajímavými metodami a postupy operoval při svém vědeckém bádání. Naopak v praktické části mé práce bych se chtěl konkrétně zaměřit na některé vybrané experimenty, které sám Scheele ve své době provedl, a pomocí metod charakterizace používaných v moderní chemii bych výsledky vyhodnotil a porovnal s jeho vlastními. V neposlední řadě bych také chtěl sestavit podpůrnou prezentaci pro studenty středních škol, která by v hlavních bodech zachycovala významné objevy Scheeleho a stručně i jeho život. Spolu se speciálně sestaveným pracovním listem by mohla být tato dokumentace významnou učební pomůckou mnoha pedagogů použitelnou především v oblasti historie chemie.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Carl Wilhelm Scheele – životopis

Carl Wilhelm Scheele se narodil 9. prosince 1742 ve Stralsundu jako syn obchodníka a sládky Joachima Christiana Scheeleho (1703–1776) a Margarethy Eleonory Warnekros (1713–1788). Měl celkem jedenáct sourozenců, avšak nejdůležitější byl jeho starší bratr Johan Marti(e)n, který byl lékařenským učněm v lékárně Unicorn Pharmacy v Göthenburgu u lékárníka Baucha. Johan ale roku 1754 umírá a na jeho místo je během Pomořanské války roku 1757 poslán mladičký, patnáctiletý Carl Wilhelm, který zde získává své prvotní znalosti z chemie zejména díky četbě knih z lékařenské knihovny a prováděním neznámých pokusů během nocí.

V následujících letech pracuje v dalších lékárnách, jako jsou Split Eagle v Malmö od roku 1765 a dále lékárna Raven ve Stocholmu od roku 1768. Spřátelí se i kolegou farmakologem Andersenem Jahanem Retziusem (1742–1821) nebo s jinými lidmi v oblasti vědy, jako jsou Peter Jonas Bergius, Carl Friedrich von Schultzenheim a další. Je doloženo písemnými důkazy, že v této části života se aktivně věnuje vědecké činnosti, kdy studuje spalování, Pruskou modř a ohlašuje svůj první objev kyseliny dusité, kterou také nazval „těkává kyselina dusičná.“

Svůj dosavadní výzkum předloží Královské švédské akademii věd, která ho však na doporučení profesora chemie Torberna Bergmana (1735–1784) odmítne. Scheele odchází do ústraní pracovat do lékárny Arms of Upland v Uppsale roku 1770, kde naváže přátelský vztah s bývalým Bergmanovým studentem Johannem Gottliebem Gahnem (1745–1818), který ho přesvědčí, aby profesora Torberna Bergmana znovu se svou dosavadní prací kontaktoval, což se mu ve výsledku vyplatí, neboť tentokrát začnou Scheele i Bergman spolupracovat, a navíc se z nich postupem času stávají dobří přátelé. Zajímavostí je, že Bergman se i navzdory svému postavení profesora chemie věnoval především zoologii v oblasti studia červů a pijavic, matematice a fyzice v odvětví elektřiny a astronomie. Z toho můžeme usoudit, že Bergman neměl formální chemické vzdělání a jako taková mu chyběla zkušenost, které měl narozdíl od něho Scheele dostatek. Naopak profesor Bergman mohl poskytnout své bohaté znalosti a zkušenosti v prezentování vědeckých výsledků, což dopomohlo k rozvinutí Scheeleho kariéry.

Carl Wilhelm publikuje svůj první článek o izolaci kyseliny vinné roku 1770, následuje jeho objev kyseliny fluorovodíkové roku 1771. Věnuje se podstatnou dobu na přání

profesora Bergmana minerálu pyroluzitu, ze kterého nakonec vzejde roku 1774 objev prvků manganu, chloru a barya. Chlor připravil reakcí kyseliny chlorovodíkové s pyroluzitem (oxid manganičitý – MnO_2). Baryum se mu podařilo izolovat v podobě oxidu z nečistot doprovázejících pyroluzit, jako je síran barnatý.

I jako ostatní vědci tehdejší doby zastával Scheele takzvanou flogistonovou teorii, která se podepsala i na jeho nejdůležitějším objevu v Uppsale, a to objevu kyslíku nebo také „ohnivý vzduch“, jak ho sám pojmenoval. Kyslík se mu podařilo připravit zahříváním oxidu rtuťnatého a různých dusičnanů. Přesná doba objevu kyslíku není známa, a tak ji na základě jeho nepřesných poznámek řadíme mezi roky 1771–1772. Avšak rozsáhlý rukopis o vzduchu a ohni dokončuje až roku 1775 kvůli práci na pyroluzitu a přesunu do Köpingu, kde se stává po zesnulém lékárníku Hindrichu Pascher Pohlovi majitelem jeho lékárny. Naneštěstí je dílo vydáno až roku 1777 kvůli zpoždění v tiskárně, což zapříčinilo spor o prvenství objevu kyslíku, který paralelně s ním objevil roku 1775 Joseph Priestley (1733–1804). Priestley připravil kyslík termickým rozkladem oxidu rtuťnatého za pomoci slunečních paprsků fokusovaných lupou. Na základě důkazů v korespondenci, která se dochovala, a doloženou studii každého z nich by mělo být prvenství za objev kyslíku přisuzováno Scheelemu.

K jeho dalším objevům neodmyslitelně patří kyselina wolframová a kyselina molybdenová, izolace kyseliny kyanovodíkové, různé organické látky a také zdokonalení některých postupů při přípravách léčebných látek. Na žádost profesora Bergmana se ještě jednou vydává do Stockholmu, kde i přes svou uzavřenou povahu přednesl svůj úvodní projev na Královské švédské akademii věd a rovněž zde složil lékárnickou zkoušku.

Scheeleho největším zlovykem bylo všechny zkoumané látky testovat chutí, nehledě na to, jak byly pro člověka toxické. Za tu to nerozvážnost kvůli zhoršujícímu se zdraví zaplatil 21. května 1786 ve 11 : 30 životem v pouhých 43 letech. Těsně před svou smrtí se oženil se Sarou Margarethou Pohlovou, která po jeho smrti převzala lékárnou. Kuriozitou také bylo, že se nám nedochoval žádný autentický portrét Carla Wilhelma Scheeleho z té doby.^{[1][2][6]}



Obrázek 2.1. – portrét Carla Wilhelma Scheeleho ^[3]

2.2. Flogistonová teorie

Teorie jako taková vznikla na základě provádění pokusů, které byly nesprávně vysvětleny. Už v antickém Řecku stoupenci Aristotela považovali oheň za jednu ze základních substancí. Domnívali se totiž, že je absolutně lehký a stoupá směrem vzhůru. Má proto zápornou hmotnost a tím pádem ho lze i zvážit. Dále ze 13. století máme doložené první zmínky, kdy při zahřívání (kalcinaci) dochází k zvětšování hmotnosti látek. Pravděpodobně se jednalo o objev arabského alchymisty Djabira Ibn Hajjana (720–800). Postupně se začalo provádět mnoho experimentů se zahřívání látek, jako byly například olovo, síra, cín, antimon a jiné, při kterých se opravdu prokázal nárůst jejich hmotností. Na konci 16. století a začátku 17. století padly první názory (Johann Joachim Becher), že tento nárůst hmotnosti musí souviset s nějakou neznámou látkou.

Na začátku 18. století německý chemik a lékař Georg Ernst Stahl (1659–1734) na základě pozorování formuloval teorii, která se opírala o existenci substance zvané flogiston (z řeckého phlox = plamen), která byla příčinou hoření. Takzvaně každá hořlavá látka obsahovala flogiston, kde podle míry hořlavosti se určoval obsah flogistonu v dané látce. Proto podle flogistonové teorie se každá látka skládala z první části specifické, která zbyla po hoření (calx), a z druhé části obecné, která způsobovala hořlavost a při hoření unikala (flogiston).

Mezi přední zastánce této teorie patřili například již zmínění Carl Wilhelm Scheele nebo Joseph Priestley. Jako taková mohla flogistonová teorie shrnout základní chemické pochody do jednotného systému (hoření, dýchání, žíhání kovů). Proto dnes známý chemický děj oxidace byl v té době vysvětlován jako uvolňování flogistonu z látky a naopak redukce jako přijímání flogistonu látkou. V této teorii tedy například dřevo představovalo sloučeninu popela a flogistonu.

Teprve na konci 18. století definitivně flogistonovou teorii vyvrátil Antoine Laurent de Lavoisier (1743–1794), který ji nahradil dodnes platnou teorií hoření.^{[4] [5] [6]}

2.3. Nejvýznamnější objevy v chemii

2.3.1. Objevy v anorganické chemii

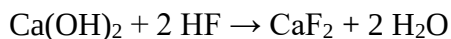
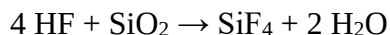
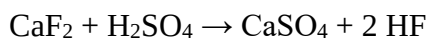
Tato část pojednává o nejvýznamnějších objevech a realizaci experimentů Carla Wilhelma Scheeleho v oblasti anorganické chemie, a i využití těchto nově nalezených látek. Mezi nejvýznamnější objevy patří: objev kyseliny fluorovodíkové, příprava fosforu z paroží, Scheeleho zeleň, termoluminiscence fluoritu, objev barya, manganu a chloru z pyroluzitu, přeměna chloridu sodného na uhličitán sodný, izolace kyseliny kyanovodíkové z Pruské modři, rozklad kyseliny dusičné světlem, objevy některých baryových sloučenin, zkoumání vlastností a složení ohně nebo vzduchu a objev kyseliny trihydrogenarseničné.

2.3.1.1. Fluorit a kyselina fluorovodíková

Scheele při pokusech s fluoritem (obr. 2.2.) objevil jeho termoluminiscenci a objevil také jako první kyselinu fluorovodíkovou. Při experimentech s fluoritem (kazivec, CaF_2) si Scheele všimnul, že po zahřátí krystalků tohoto nerostu začnou vydávat světlo jak v prostředí vzduchu, tak i vakua (termoluminiscence). Došel k závěru, že vyzařování není formou spalování. Při dalším intenzivním zahřívání krystalky fluoritu tuto schopnost ztratí, avšak jejich hmotnost se nezvýší ani nevykazují známky žádné chemické změny. Scheele se pokoušel termoluminiscenci obnovit bezúspěšně opětovným zahříváním, pomocí aktivního uhlí a vystavením světelným paprskům. Scheelemu se daný jev nepodařilo vysvětlit.

Taktéž experimentoval s působením kyselin na fluorit. V křivuli zahříval směs práškového kazivce s kyselinou sírovou, přičemž pozoroval uvolňování žíravých par. Při opakování pokusu zaváděl vzniklé páry do baňky s vodou, kde se vytvořila na povrchu hladiny bílá krusta a ve vodě byla přítomna neznámá kyselina. Taktéž si všimnul, že stěny křivule jsou silně poleptány. Bílý povlak identifikuje jako oxid křemičitý a zbytek v křivuli po skončení reakce jako síran vápenatý. Neznámou kyselinu podrobil Scheele reakci s hydroxidem vápenatým, čímž se znovu vysrážel fluorit. V rámci experimentů zaměnil kyselinu sírovou za kyselinu dusičnou i kyselinu chlorovodíkovou a díky tomu se utvrdil, že oxid křemičitý nepochází z neznámé kyseliny. V neposlední řadě zjistil, že vznik bílé krusty

je podmíněn přítomností vody, protože pokus s ethanolem byl negativní. Uvedené chemické děje lze zapsat následujícími chemickými rovnicemi.



Studoval také reakce kyseliny fluorovodíkové se zásadami, kovy a dalšími látkami. Mimo jiné zjistil, že kyselina s címem nereaguje, avšak s oxidem cínatým už ano, přičemž produkt měl vzhledově želatinovou strukturu a nevalnou chuť. Na základě vůně viděl zde podobnost kyseliny fluorovodíkové s kyselinou chlorovodíkovou, i když našel i rozdíly, neboť kyselina fluorovodíková spolu s kyselinou dusičnou nedokázala rozpustit zlato a ani s dusičnanem stříbrným netvořila žádnou sraženinu. Závěrem Scheele na základě svých experimentů prohlásil, že kyselina fluorovodíková má schopnost leptat sklo. Podobný experiment byl proveden již roku 1670 Georgem Schwanhardtem, který však neposkytnul žádné vysvětlení pro své pozorování.^[1]



Obrázek 2.2. – krystaly fluoritu

2.3.1.2. Scheeleho zeleň

Během zkoumání kyseliny trihydrogenarseničné objevil Scheele zelený pigment s obsahem mědi a arsenu, který si i po tří letém pozorování zachovával svou barvu. Připravil ho pomalým přidáváním roztoku pentahydrátu síranu měďnatého k roztoku uhličitanu draselného a oxidu arsenitého. Roztok uhličitanu draselného s oxidem arsenitým předem přefiltroval a při práci používal měděné konvice. Vzniklou sraženinu nechal usadit, dekantoval a promyl vodou. I Scheele si na tehdejší dobu byl vědom, že zbytková voda

z přípravy pigmentu bude obsahovat určité množství arsenu, tudíž by neměla přijít do kontaktu s lidmi ani se zvířaty.

Dnes je již známo, že Scheeleho zeleň (obr. 2.3.) je směs vícero látek ($\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, CuHAsO_3 , $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). V 19. století měl tento pigment využití pro tisk na tapety. Zjistilo se, že některé druhy hub a plísní jsou schopny metabolizovat Scheeleho zeleň na vysoce toxický, plynný trimethyl–arsan, který způsobuje smrt. Z tohoto důvodu se od používání pigmentu opustilo.^{[1][7]}



Obrázek 2.3. – Scheeleho zeleň ^[8]

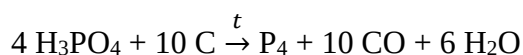
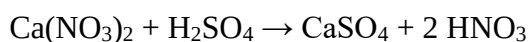
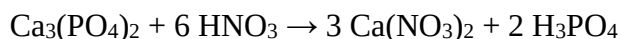
2.3.1.3. Příprava fosforu z paroží a zvířecích kostí

V tehdejší době se fosfor řadil mezi nejvýznamnější chemické látky, ačkoliv náklady na jeho výrobu dosahovaly nemalých částek. Hlavním důvodem nebyla ani tak složitost postupu přípravy fosforu, ale především fakt, že jen malá hrstka lidí byla ochotna přistoupit k extrakci fosforu z lidské moči. Není proto divu, že se Scheele za pomoci svého přítele Gahna snažil přijít na novou metodu přípravy tíženého fosforu.

Po několika experimentech zjistili, že popel po kalcinaci paroží a zvířecích kostí obsahoval mimo vápníku také neznámou kyselinu, kterou později Gahn identifikoval jako kyselinu trihydrogenfosforečnou.

Scheele posléze popisuje novou přípravu fosforu tak, že vzniklý fosforečnan vápenatý se rozpustí v kyselině dusičné. Následně se pomocí kyseliny sírové vysráží síran vápenatý, který se odfiltruje. Zbylá kyselina dusičná se z filtrátu oddestiluje a výsledný koncentrát se rozpustí ve vodě. Poslední stopy síranu vápenatého je potřeba důkladně odfiltrovat, jinak by docházelo ke snížení výtěžku fosforu. Vzniklý filtrát se odpaří, dokud jeho viskozita výrazně nevzroste. Získaná sirupovitá látka se smíchá s práškovým uhlím. Vzniklá relativně tuhá pasta se ve skleněné křivuli zahřívá, přičemž vzniklé páry jsou odváděny do nádoby s vodou. Ze začátku destilace kondenzuje menší množství oleje následovaného oxidem siřičitým a sírou a až nakonec začne kondenzovat fosfor. Scheele popisuje, že tento krok přípravy byl velmi

nebezpečný, neboť si sám málem zapálil celou laboratoř, když učil tento postup své učeň.^[1] Chemické děje probíhající při přípravě fosforu Scheeleho způsobem lze popsat následujícími rovnicemi.



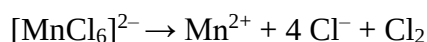
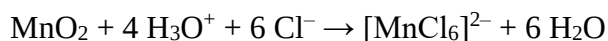
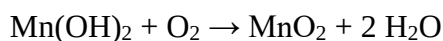
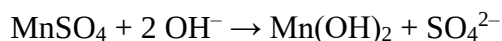
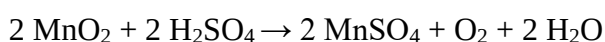
2.3.1.4. Experimentování s pyroluzitem – objev manganu, chloru a barya

Hlavním iniciátorem výzkumu pyroluzitu (obr. 2.4.) nebyl nikdo jiný než Scheeleho přítel profesor Torbern Olaf Bergman, který měl s tímto minerálem velké plány. Už dříve se s pyroluzitem prováděly různé pokusy, kdy například vědec Christian Friedrich Gotthard Westfeld (1724-1823) uvedl ve své publikaci, že reakcí síranu draselno-hlinitého s kyselinou sírovou vzniká daná hornina, načež toto tvrzení Scheele samozřejmě vyvrátil a zároveň shledal, že se musí provést rozsáhlejší studie tohoto tajemného nerostu.

V první fázi nechal reagovat pyroluzit s různými kyselinami, jako byly například kyselina sírová, siřičitá, dusitá, dusičná, chlorovodíková, fluorovodíková, fosforečná, octová, citrónová a vinná. Všiml si, že se bez přístupu vzduchu nedokáže v daných kyselinách rozpustit. Jediná kyselina sírová ho dokázala za zvýšené teploty rozpustit bez přístupu vzduchu, z čehož také Scheele usoudil, že flogiston nám zde reprezentuje potřebné teplo. Pokus rozpouštění pyroluzitu opakoval znovu s kyselinou sírovou a přidáním i malého množství cukru, což k jeho údivu vedlo ke vzniku síranu vápenatého. To mohlo vyvolat otázku, zda se mangan netransformuje na vápník. Naneštěstí se až po Scheeleho smrti zjistilo, že použitý cukr byl vápníkem kontaminovaný. Po přidání silného alkalického hydroxidu ke vzniklému roztoku síranu manganatého vznikla bílá sraženina hydroxidu manganatého, která na vzduchu zhnědla a přeměnila se opět na pyroluzit. Díky své vysoké afinitě k flogistonu dokázal pyroluzit oxidovat kyseliny dusitou a siřičitou na dusičnou a sírovou. Naopak organické kyseliny se při reakci s pyroluzitem rozkládaly.

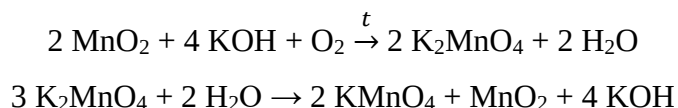
Rozhodně nejdůležitější reakcí byla reakce pyroluzitu s kyselinou chlorovodíkovou, kdy po jeho rozpuštění vznikal hnědý roztok, který posléze na vzdušném kyslíku přešel v čirý roztok za uvolnění plynu charakteristického zápachu. V tomto případě se jednalo o Scheeleho prvotní přípravu chloru (1774). Vycházel především z toho, že vzniklý plynný chlor je oxidovaná forma kyseliny chlorovodíkové. Dnes už víme, že nebyl daleko od pravdy, avšak

hlavním důvodem byl vznik nestabilního komplexu obsahujícího hexachloridomanganičitanový iont, který se někdy v literatuře označuje jako chlorid manganičitý. Hexachloridomanganičitanový aniont je stálý v roztocích s dostatečnou koncentrací kyseliny chlorovodíkové. Při snížení její koncentrace se rozkládá na chlorid manganatý a plynný chlor. Při zkoumání chloru přišel Scheele na to, že dokáže bělit organické pigmenty například extrahované z květin, dále reaguje s tuky i oleji a v neposlední řadě poskytuje na navlhčeném lakmusovém papírku jako vedlejší produkt kyselinu chlorovodíkovou. Chemické reakce probíhající při Scheeleho pokusech s pyroluzitem lze zapsat následovně.



Při komplexní analýze pyroluzitu také objevil, že kromě nečistot v podobě oxidu křemičitého, oxidů železa a uhličitany vápenatého, obsahuje nerost další neznámý prvek. Při reakci s kyselinou sírovou vznikla ve vodě nerozpustná, bílá sraženina síranu barnatého. Dále pak při reakci s kyselinou chlorovodíkovou vznikly nehygroskopické krystalky chloridu barnatého, které měly nahořklou chuť, jak sám píše Scheele. Po rozpuštění ve vodě neposkytovaly žádnou pozitivní reakci jak s alkalickými hydroxidy, tak s amoniakem. Výjimku tvořily alkalické uhličitany, kdy se vysrážel bílý uhličitan barnatý.

V druhé fázi se Scheele zabýval reakcemi pyroluzitu s hořlavými materiály, jako jsou uhlí, síra, olivový olej. Mimo to ho také nechal reagovat s oxidem arsenitým, sulfidem arsenitým, sulfidem antimonitým, chloridem amonným, chloridem rtuťnatým, chloridem rtuťným a sulfidem rtuťnatým. Nejvýznamnější jsou však určité pokusy prováděné s hydroxidy, kdy po zreagování nerostu za zvýšené teploty s hydroxidem draselným za přítomnosti kyslíku nebo dusičnanu sodného vznikla zelená látka (mangan draselný), která při reakci s vodou zřívověla, protože disproportionovala na oxid manganičitý a manganistan draselný. Tyto pozorování byly provedeny již dříve švédským chemikem a mineralogem Svenem Rinmanem (1720-1792), avšak bez uspokojivého vysvětlení.



Za zmínku ještě určitě stojí reakce pyroluzitu s chloridem amonným za intenzivního zahřívání. Produktem byl plyn identický s dusíkem, to si však Scheele nikdy neuvědomil, co se mu právě podařilo izolovat za látku.^[1]



Obrázek 2.4. – pyroluzit

2.3.1.5. Přeměna chloridu sodného na uhličitan sodný

Tento Scheeleho objev je opravdu klasickým příkladem náhody. Scheele ve svém sklepě objevil na sudu, který obsahoval nasolené vodnice, vrstvičku bílého uhličitanu sodného, který se vysrážel na jeho železných obručích. Své pozorování ověřil úspěšným pokusem, když po dobu čtrnácti dnů nechal na vzduchu železný materiál natřený roztokem chloridu sodného ve sklepě viset.

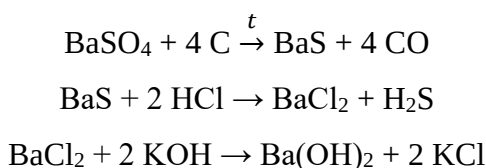
Proces přeměny chloridu sodného na uhličitan sodný jako takový byl však na vysvětlení pro Scheeleho stále záhadou. Zjistil také, že pokud chlorid sodný nahradí dusičnanem sodným nebo síranem sodným, získá stejný produkt. Naopak železo nemohl nahradit třeba cínem, stříbrem, olovem či mědí. Krystalky uhličitanu získal i při pokusech, kdy namočil oxid vápenatý do roztoku chloridu sodného a nechal ho po dobu čtrnácti dnů ve vlhkém sklepě. Při použití oxidu hořečnatého, uhličitanu hořečnatého nebo uhličitanu vápenatého místo oxidu vápenatého uhličitan sodný nevznikal.

Scheele proto došel k závěru, že tzv. fosilní alkálie, jako je například uhličitan sodný, se dají vysrážet za pomoci železa a vápna v roztoku, i když má tento proces značná omezení.

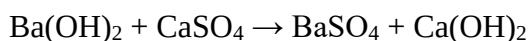
Hlavní předpokladem pro zdárný výsledek je pak oxid uhličitý, který se ve vlhkých sklepech nacházel v hojné koncentraci.^[1]

2.3.1.6. Zkoumání sloučenin barya

V této části se Scheele zaměřil na prokázání, že hydroxid barnatý, v té době vníman jako forma vápna (hydroxidu vápenatého), je zcela odlišnou látkou. Scheele nejprve rozdrtil baryt (BaSO_4) na prášek, který následně smíchal s dřevěným uhlím a medem. Vytvořil tak velmi hustou pastu, kterou nechal následně v uzavřeném kelímku žíhat asi půl hodiny. Při tomto procesu se většina síranu barnatého zredukovala na sulfid barnatý, který následně rozpustil v kyselině chlorovodíkové za vývoje sulfanu. Zbylý nerozpustný zbytek tvořil síran barnatý. Ze získaného roztoku chloridu barnatého reakcí s hydroxidem draselným vysrážel méně rozpustný hydroxid barnatý. Chemické reakce probíhající při Scheeleho pokusu s hydroxidem barnatým lze zapsat následujícími chemickými rovnicemi.



Po úspěšné přípravě hydroxidu barnatého Scheele svou pozornost věnoval zkoumání jeho vlastností. Zjistil, že hydroxid barnatý ($t_{\text{tání}} = 408\text{ °C}$), na rozdíl od hydroxidu vápenatého ($t_{\text{rozkladu}} = 580\text{ °C}$), při zahřívání taje. Pozoroval také to, že při smíchání roztoku hydroxidu barnatého s roztokem síranu vápenatého vzniká bílá sraženina síranu barnatého. Toto pozorování ho přivedlo k závěru, že baryum a vápník jsou dva odlišné prvky.^[1]



2.3.1.7. Rozklad kyseliny dusičné světlem

K dalším pokusům z oboru anorganické chemie patří pokus s rozkladem kyseliny dusičné pomocí slunečního záření. Postup experimentu byl velmi jednoduchý. Naplněná zkumavka s kyselinou dusičnou byla otočena dnem vzhůru a umístěna do láhve naplněné rovněž kyselinou dusičnou. Průměr zkumavky byl zvolen vzhledem k hrdlu láhve tak, aby byl

eliminován proces možného vypařování na minimum. Pak byla tato aparatura umístěna na sluneční světlo.

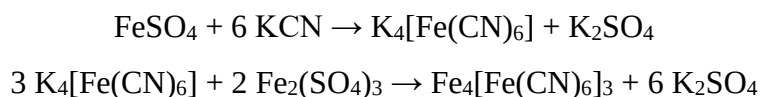
Scheele pozoroval, jak každý den přibývá ve zkumavce stále větší množství plynu, a že kyselina v nádobě přechází do odstínu červené barvy, který byl způsobený vznikem oxidu dusičitého. Vznikající plyn ve zkumavce podporoval hoření. Byl to kyslík, což si Scheele vysvětlil tak, že kyselina dusičná může extrahovat flogiston ze světla. Ve skutečnosti se kyselina dusičná působením slunečního záření rozkládala.^[1] Rozklad kyseliny dusičné působením světla lze zapsat následující chemickou rovnicí.



2.3.1.8. Izolace kyseliny kyanovodíkové z Pruské modři

Scheele zahájil zkoumání Pruské modři (obr. 2.5.), která byla poprvé objevena kolem roku 1704 Johann Jacob Diesbachem, už při svém pobytu v Malmö. Dokončení Scheeleho práce však zabralo mnoho let, neboť se potýkal s řadou technických problémů.

Dnes už víme, že Pruská modř je koordinační sloučenina se složením $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, která se dá v laboratoři připravit v prvním kroku reakcí síranu železnatého s kyanidem draselným, přičemž vzniká hexakyanidoželeznatan draselný. Ve své době Scheele a nezávisle na něm Baltazar Georges Sage byli první, kdo připravil tuto žlutou sraženinu jako meziprodukt. Ve druhém kroku ji stačilo nechat zreagovat se síranem železitým za vysrážení kýžené Pruské modři. Popsané chemické děje lze zapsat následujícími chemickými rovnicemi.



Jistou alternativu nabízela i syntéza, kdy se v prvním kroku nechal kyanid draselný reagovat s železitou solí. Vznikla červená sraženina hexakyanidoželezitanu draselného, která se ve druhém kroku nechala zreagovat se železnatou solí, a tím se opět vysrážela Pruská modř.

Scheele nadále při svém bádání pracoval s látkou „*Lixivium sanguinis*“, která se v 19. století používala jako výchozí složka pro přípravu Pruské modře. Připravovala se kalcinací směsi krve a uhličitanu draselného a následnou extrakcí vzniklé usazeniny vodou.

Vzniklý produkt obsahoval kyanidy, avšak obsahoval i řadu nečistot pocházejících z krve. Scheele s „*Lixivium sanguinis*“ prováděl různé experimenty. Všiml si, že pokud ji nechá nějakou dobu na vzduchu, ztratí svou schopnost vysrážet Pruskou modř. Proto ji nejprve uzavřel na několik dní do baňky. Zjistil, že roztok ani vzduch v baňce ve výsledku nevykazovali žádnou změnu. Pojal tedy podezření, že za rozklad Pruské modři může oxid uhličitý, který je součástí vzduchu. Svou hypotézu si potvrdil, neboť při ponechání roztoku „*Lixivium sanguinis*“ v uzavřené baňce, která se napustila oxidem uhličitým, byl na druhý den roztok rozložen. Dnes už víme, že vlivem oxidu uhličitého se z roztoků kyanidů uvolňuje kyselina kyanovodíková.

Dále pokračoval ve svém experimentování tak, že k roztoku „*Lixivium sanguinis*“ přidal síran železnatý. Vnikl žlutý roztok obsahující velké množství hexakyanidoželeznatanu draselného, který s kyselinami reagoval velmi pomalu, neboť kyanidové ionty jsou silně vázány k centrálnímu atomu železa. Ze svého pozorování správně usoudil, že neznámá látka je rovněž jako železo obsažena v Pruské modři. Tato látka se dala vyloučit kyselinou, a navíc byla těkává.

Scheele na základě svých poznámek provedl následující pokus, kdy nechal přes noc reagovat v uzavřené baňce malé množství „*Lixivium sanguinis*“ s oxidem uhličitým. Posléze umístil do baňky na několik hodin papírek, který předtím namočil do roztoku síranu železnatého a alkalického hydroxidu. Po jeho vyndání ho ošetřil kyselinou chlorovodíkovou a následně papírek viditelně zčervenal. Při použití kyseliny sírové docílil stejného efektu. Tímto pokusem Scheele objevil dosud neznámou kyselinou kyanovodíkovou. Po destilaci roztoku „*Lixivium sanguinis*“ s kyselinou sírovou získal destilát, který zbarvil lakmusový papírek do červena. Ze vzniklého destilátu se rovněž při jeho delším stání kyselina kyanovodíková uvolňovala, neboť má těkávý charakter.

Hlavním cílem Scheeleho bylo izolovat kyselinu kyanovodíkovou z komerční Pruské modři, která však byla ve své době často kontaminovaná. Nejprve ji povařil s oxidem rtuťnatým, čímž získal roztok obsahující kyanid rtuťnatý. Podle Scheeleho měl silně rtuťovou chuť. Scheelemu se však nepodařilo pomocí kyselin, hydroxidu vápenatého či jiných zásad získat kyselinu kyanovodíkovou nebo její soli. Nakonec tedy k roztoku přidal železné hobliny. Vzniknul kyanid železnatý a kovová rtuť. Teď se už Scheelemu podařilo izolovat kyselinu kyanovodíkovou například působením kyseliny sírové na roztok. Co však netušil, jak vysoce toxický je. Z vlastní zkušenosti popisuje jeho příjemnou sladkou vůni, a že vyvolával teplý pocit v ústech spojený se vzrušujícím kašlem. Můžeme mluvit doslova o zázraku, že Scheele experimenty s touto látkou sám na sobě dokázal přežít.

V poslední části své práce se zabýval vlastnostmi kyanovodíku. Reagoval například s hydroxidem draselným, amoniakem a oxidem hořečnatým za vzniku příslušných solí. Sám o sobě byl velmi slabou kyselinou ($pK_a = 9,31$). Nedokázal rozpustit jíl, ale vápno částečně ano. Kovy a většina kovových solí s ním nereagovaly, ale naopak roztoky kyanidů dokázaly vytvořit s roztoky kovových solí sraženiny. Pro tyto účely používal Scheele kyanid vápenatý.

Bez povšimnutí nesmí zůstat vysoká hořlavost kyanovodíku. Scheele si byl vědom, že každá rostlinná a živočišná látka při jejich spalování uvolňuje oxid uhličitý. U kyseliny kyanovodíkové, kterou z opatrnosti zapálil hořící sírou, aby předešel kontaminaci oxidem uhličitým od jinud (například od hořící svíčky), vzniklý produkt nechal reagovat s hydroxidem vápenatým, čím se ve výsledku vytvořila sraženina uhličitanu vápenatého. Dokázal tak uvolňování oxidu uhličitého a tím i přítomnost uhlíku v kyanovodíku.

Závěrem z poznatku, že po suché destilaci Pruské modři získal kyanovodík a amoniak, usoudil, že obecně součástí barviv je olejová složka (uhlík a vodík) a těkává zásada (amoniak). I přes nedostatky flogistonové teorie, se kterou během svého života pracoval, dokázal správně odvodit, že kyselina kyanovodíková obsahuje dusík a uhlík, aniž by se jednalo o organickou látku.^{[1] [9]}



Obrázek 2.5. – Pruská modř^[10]

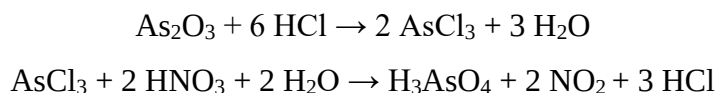
2.3.1.9. Objev kyseliny trihydrogenarseničné

Scheele objevil, že bílý prášek oxidu arsenitého může být redukován například uhlím na čistý arsen nebo také oxidován, což bylo stěžejní pro přípravu minerální kyseliny trihydrogenarseničné.

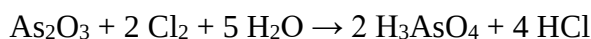
Pro její přípravu bylo hlavní, aby flogiston opustil oxid arsenitý. Proto si za oxidační činidlo zvolil kyselinu dusičnou. Tak však k jeho zklamání při zahřívání s oxidem arsenitým vytvořila minimální množství kyseliny trihydrogenarseničné. Důvodem byla nízká

rozpustnost tohoto oxidu v kyselině dusičné. Nabízela se tedy možnost převést ho nejprve na chlorid arsenitý, který už byl v kyselině dusičné dobře rozpustný. Scheele po usilovném bádání přišel nakonec na dva způsoby, jak připravit tuto kyselinu.

První možnost byla nejprve nechat zreagovat oxid arsenitý s horkou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku chloridu arsenitého. Posléze se do této horké směsi přidávala kyselina dusičná, která vytvořila kyselinu trihydrogenarseničnou. V dalším kroku se znovu přidal podíl oxidu arsenitého a kyseliny dusičné, jejíž přebytek se potom odstranil destilací. Na závěr se roztok zahříval určitou dobu při vyšší teplotě. Tím vznikla koncentrovaná kyselina trihydrogenarseničná. Uvedené chemické reakce lze zapsat následujícími chemickými rovnicemi.



U druhé metody nechal probublávat plynný chlor směsí oxidu arsenitého s vodou. Následně nechal oddestilovat vzniklý postranní produkt (kyselina chlorovodíková) a v baňce potom zůstala čistá kyselina trihydrogenarseničná.



Před prováděním samotných pokusů si Scheele chtěl ověřit, jestli má nově vytvořená kyselina podobné toxické vlastnosti, jako má čistý arsen. Pro porovnání smíchal práškový arsen s medem. Vzniklou pastu naservíroval mouchám, které za pouhou hodinu uhynuly. Potom vzal kousek masa, který naplnil 0,5 gramem práškové kyseliny trihydrogenarseničné a dal ho sníst kočce. Po dvou hodinách už skoro nevykazovala známky života, tak ji dal vypít mléko, díky němuž se kočka vyzvracela a utekla pryč.

Při zkoumání kyseliny trihydrogenarseničné zjistil, že při kontaktu s hořlavými materiály, jako byl terpentýn, uhlí, síra, ethanol, docházelo opět ke vzniku oxidu arsenitého. Podle něj měla kyselina trihydrogenarseničná silné oxidační účinky, tudíž disponovala velkou afinitou k flogistonu. Dokonce zvýšená teplota způsobovala její rozklad. To ho vedlo k závěru, že i teplo obsahuje určité množství flogistonu, který dokáže látky redukovat.

Zajímavé byly reakce kyseliny s některými kovy. Reakcí se železem vzniklá železnatá sůl byla velmi citlivá na okolní vzduch, ale dala se po nějakou dobu uchovávat v uzavřené nádobě. U zinku zase vznikala na vodík bohatý plyn (arsan). Ten měl vysoké toxické

a detonační účinky. Z historických pramenů víme, že experimentování s tímto plynem bylo životu nebezpečné a končilo bohužel i někdy smrtí. I Scheelemu se stala nehoda, když z neopatrnosti přiblížil hořící svíčku k ústí lahve, ze které arsan unikal. Výbuch doprovázel plamen, který zanechával hnědé skvrny na kůži, které z největší pravděpodobnosti způsoboval samotný arsen. Mimo to měl také po něm vznikající kouř pronikavý až štiplavý zápach. Důležité bylo také zjištění, že kyselina trihydrogenarseničná umožňovala vytvořit více solí s různým obsahem alkálií. Například při reakci s hydroxidem sodným vytvořila jak dihydrogenarsenitan sodný, tak hydrogenarsenitan sodný. Scheeleho zjištění, že se jedná o polybazickou kyselinu, bylo pro pozdější bádání chemiků velice důležité.^[1]

2.3.1.10. Zkoumání ohně a vzduchu

V tomto rozsáhlém pojednání se snaží Scheele odpovědět na otázky o vzduchu a ohni, které v 18. století provázely celé lidstvo. Bylo potřeba prozkoumat složení vzduchu a jeho fyzikální vlastnosti, aby bylo možné dostatečně prozkoumat oheň. Scheele začal tím, že sepsal základní vlastnosti vzduchu, díky nimž mohl dále pracovat ve svém zkoumání a objevování:

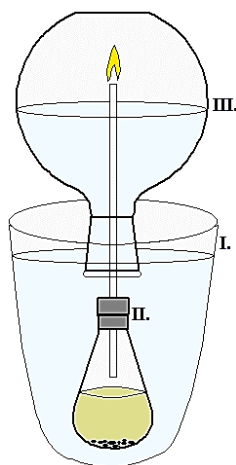
1. Po určitou dobu by měl vzduch udržet spalování látek.
2. Během spalování by se měl objem vzduchu snížit asi o jednu čtvrtinu až třetinu.
3. Vzduch se nemísí s vodou.
4. Semena rostlin dokáží vyklíčit na vzduchu v přítomnosti tepla a vody.
5. Pokud by plyn postrádal některou z vlastností 1 – 4, nepovažoval ho Scheele za běžný vzduch.

V první fázi svého bádání naplnil baňku roztokem polysulfidu draselného a otočil ji dnem vzhůru tak, aby bylo otevřené hrdlo pod hladinou nádoby s vodou. Po určité době stoupla hladina vody v baňce. Logicky se tedy snížil objem vzduchu v baňce v závislosti na době (po týdně o čtyři dvacetiny a po měsíci o šest dvacetin). Stejněho výsledku dosáhl i po použití roztoku síry s hydroxidem vápenatým, polysulfidu amonného, hydroxidu železitého, železa v kyselině octové, chloridu měďnatého v kyselině chlorovodíkové. Scheele ale pokračoval v pokusech dál, a tak naplnil močový měchýř oxidem dusnatým, který umístil do uzavřené baňky. Po čtrnácti dnech měchýř celý zežloutl a v baňce se snížil objem vzduchu o jednu třetinu. Dnes víme, že oxid dusnatý se kyslíkem obsaženým ve vzduchu oxiduje na oxid dusičitý, který má leptavé účinky. Dokonce si všiml, že pokud prázdnou baňku obrátí

dnem vzhůru tak, aby hrdlo bylo ponořené do nádoby s terpentýnem, hladina v baňce opět po určité době vystoupá do jedné čtvrtiny. Jak víme terpentýn je směs nenasycených uhlovodíků, které se vzdušným kyslíkem oxidují.

Otázkou tedy bylo, kam se část vzduchu v baňce mohla ztratit. Scheele nejprve zvážil možnost, že flogiston snížil elasticitu vzduchu. To však ihned zamítl, neboť si všiml, že poklesla hmotnost vzduchu v baňce. Daleko lepší myšlenka, která ho napadla, se vztahovala k tomu, že použité látky, jako byl terpentýn, polysulfid draselný a jiné, mohly část vzduchu vstřebat. Zde se však dopustil největšího omylu ve své vědecké kariéře, když tuto možnost zamítl. Vycházel totiž z analogie oxidu uhličitého, který při kontaktu s bází vytvořil příslušnou viditelnou sraženinu uhličitanu. U všech předešlých pokusů se však sraženiny netvořily a ani nebyl schopen extrahovat zpět vzduch ze vzniklých produktů. Jediné možné vysvětlení bylo, že se vzduch skládá ze dvou hlavních prvků dusíku a kyslíku v určitém procentovém zastoupení. Nakonec to však Scheele uzavřel tím, že z látky v baňce se při její oxidaci vyloučí flogiston, který následně opustí nádobu.

Experimenty prováděl i s fosforem, který zapálil a uzavřel do baňky, kde se spotřebovalo přibližně devět třicetin vzduchu. Nebo ho zase nechal v dobře utěsněné baňce po dobu asi šesti týdnů, dokud nepřestal luminiskovat. Fosfor spotřeboval v takovém případě asi jednu třetinu vzduchu. Při pokusu s vodíkem (obr. 2.6.) vložil do nádoby I. s teplou vodou baňku II. se směsí železných hoblin a naředěné kyseliny sírové, kterou opatřil korkovou zátkou se skleněnou trubičkou. Chemickou reakcí se začal vyvíjet vodík, který na konci trubičky zapálil. Vzniklý plamen uzavřel do baňky III., jejíž hrdlo ponořil pod hladinu vody v nádobce I. Ve výsledku plamen po určité době sám uhasl a hladina vody v baňce III. vystoupala do určité výšky. Zajímavostí pro Scheeleho bylo, že zbylý vzduch v baňce III. nereagoval s hydroxidem vápenatým, tudíž zde nebyl přítomen oxid uhličitý. Nabízela se tedy možnost, že flogiston je tvořen čistým vodíkem. Scheele byl však vůči této hypotéze skeptický, neboť disponoval za dobu své vědecké praxe důkazy, které ji vyvracely.



Obrázek 2.6. – aparatura pro pokus s vodíkem

Obdobný pokus provedl s hořící svíčkou, kterou uzavřel opět do baňky dnem vzhůru. Ústí baňky dostatečně utěsnil a přilepil voskem na dno nádoby, kterou posléze doplnil studenou vodou, aby poznal, jestli náhodou neuniká z baňky vzduch. Po zhasnutí svíčky jemně baňku uvolnil a ta se naplnila ze dvou sto šedesátin vodou. Namísto svíčky použil i kousek hořící síry, miskou s hořícím ethanolem a zapálené uhlí. Ve všech případech vznikala oxid uhličitý, který pozitivně reagoval s hydroxidem vápenatým. Ve spojitosti s oxidem uhličitým přišel Scheele na to, že dokáže uhasit zapálenou svíčku, pokud je ho alespoň 10 hmotnostních procent v okolním ovzduší.

Mimo to také prováděl další zajímavé a vědecky významné experimenty, při kterých například nechal destilovat ve skleněné křivuli kyselinu dusičnou. Ke konci destilaci začal zbytek na dně červenat a to byla pro Scheeleho chvíle, kdy mohl k ústí křivuli připevnit zvířecí močový měchýř, který před tím zevnitř ošetřil suspenzí hydroxidu vápenatého, která jej chránila před korozivními výpary z kyseliny. Ten se po nějaké době naplnil neznámým plynem. Při následném zkoumání jeho vlastností přišel na to, že při jeho kontaktu s hořící svíčkou její plamen několikanásobně zesílí. Dále třeba naplnil 600 ml skleněnou láhev neznámým plynem a zvažil ji. Tím zjistil, že oproti běžnému vzduchu byl tento plyn cca o 0,1 g těžší.

Nebylo tedy pochyb, že Scheele právě objevil nový prvek, který dnes známe jako kyslík. Za svého života ho podrobil mnoha sérii pokusů, které poukazovaly na to, že se jedná o jeden z klíčových prvků, které tvoří vzduch a který je nezbytný pro náš život. Zároveň si byl také na základě svého bádání vědom, že je součástí jak neživé přírody (obsažen v nerostech a horninách), tak i fauny a flory. Co však bylo matoucí, že i přes jeho objev byl stále zastáncem existence flogistonu. Podle něj právě směs kyslíku a flogistonu poskytovala teplo i světlo.

Pokud také látka dokázala absorbovat flogiston, mohla se podle něj stát plynem, a dokonce mohl u jednotlivých substancí za jejich pachy a vůně.

Ve druhé fázi svého díla se věnuje ohni, kde popisuje jeho některé vlastnosti. Jen ve stručnosti bych zde zmínil, že například na základě pozorování usoudil, že světlo ze Slunce a z ohně má stejnou povahu. Samotný oheň definoval jako stav, při kterém se látka pod vlivem vzduchu rozkládá na světlo a teplo, což jsou dva odlišné jevy, mezi kterými je i jistá spojitost. Zabýval se třeba experimenty, kdy nechal odrážet teplo ze žhavého uhlí pomocí leštěného kovu, čímž mohl zapálit některé předměty. Objevil i, že jisté druhy látek jsou více hořlavé než jiné. Tuto schopnost přisoudil tomu, že vysoce hořlavé látky obsahují také velmi velké množství směsi flogistonu s kyslíkem.^{[1] [11]}

2.3.2. Objevy v organické chemii

V této kapitole je přehled nejdůležitějších objevů látek na poli organické chemie, které jsou spojené s postupy při jejich izolaci a následným využitím.

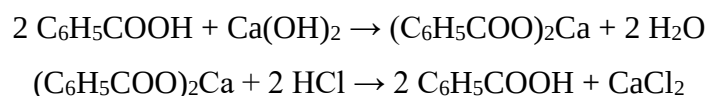
2.3.2.1. Extrakce kyseliny benzoové

Již v 17. století byla známá izolace kyseliny benzoové z benzoinové pryskyřice (obr. 2.7.), která pocházela z kůry stromů druhu Sturač (Styrax). Scheele si však všiml, že při jejím získávání z benzoinu suchou destilací, dochází u ní ke kontaminaci tzv. ko–destilačními oleji a navíc prokázal, že daná pryskyřice při extrakci s vodou má silné hydrofobní vlastnosti, z čeho následně plynula její nízká výtěžnost. Už jenom pro využití kyseliny benzoové v lékařství bylo potřeba vyvinout novou účinnou metodu pro její extrakci.

Carl Wilhelm Scheele po usilovném bádání přišel na to, že pokud nechá povařit pryskyřici s oxidem vápenatým a vodou, vznikne extrakt, ze kterého lze kyselinu benzoovou vysrážet přidáním kyseliny chlorovodíkové. Uvědomil si, že obecně organické kyseliny, které jsou obsáhnuty v rostlinách v podobě jejich solí, lze izolovat v čisté podobě pomocí reakce se silnými minerálními kyselinami.^[1]

Dnes už se bez ní nedokážeme obejít hlavně v potravinářském průmyslu, kde kyselina benzoová i její soli našly uplatnění díky svým konzervačním vlastnostem při výrobě nápojů, ovocných džemů, hořčice a jiných potravin. Dále také nesmíme zapomenout na zdravotnictví, kde se používá při léčbě kožních problémů, nebo kosmetický průmysl, kde může být součástí

některých deodorantů a zubních past.^[12] Chemické děje probíhající při přípravě kyseliny benzoové Scheeleho způsobem lze popsat následujícími rovnicemi.



Obrázek 2.7. – Styraxová pryskyřice

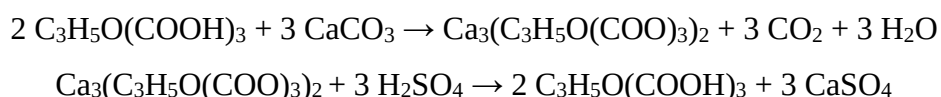
2.3.2.2. Izolace kyseliny citronové

V 18. století už každý věděl, že obecně citrusy obsahují kyselinu, kterou však nikdo nedokázal izolovat v čisté formě. Hlavním problémem bylo, že při delší době přepravy citronová šťáva výrazně ztrácela na čerstvosti a i její uchovávání bylo velmi náročné. Proto není divu, že se ji někteří vědci snažili získat v co nejčistší modifikaci.

Příkladem může být pokus, kdy soudní lékař Johan Christian Georgii šťávu z citronu částečně zmrazil a vzniklé krystalky ledu posléze ze směsi odstranil. Scheele na to však šel úplně jinak. Nejprve citronovou šťávu nechal odpařovat, dokud nezískal roztok o konzistenci medu. Pak ji extrahoval ethanolem, který následně oddestiloval. Očekával, že získal čistou kyselinu citronovou, avšak stále ji nedokázal krystalizovat. Nechal proto vzniklý roztok reagovat s uhličitanem vápenatým. Vznikla jemná sraženina nahořklé chuti, která se rozpouštěla v ethanolu i ve vodě.

Po nějaké době experimentování přišel na finální postup izolace čisté kyseliny citronové. K asi 2,6 litrům citronové šťávy, kterou zahříval na pískové lázni, přidal 130 g uhličitanu vápenatého. Jakmile přestala reakční směs šumět, nechal ji zchladit a pak vzniklou sraženinu citrátu vápenatého nechal usadit na dno nádoby. Potom kapalinu z nádoby dekantoval pryč, a následně odsátou sraženinu promýval malými množstvími vody, dokud nebyla voda pro promytí sraženiny čirá. K takto připravenému prášku přidal 146 g

koncertované kyseliny sírové. Výsledný roztok desetkrát zředil vodou a nechal ho 15 minut povařit. Vzniklou sraženinu síranu vápenatého odsál a pokračoval s přidáváním kyseliny sírové, dokud se stále tvořila sraženina síranu vápenatého. Po vyčištění roztoku od vápenatých kationtů ho Scheele nechal odpařovat v písečné lázni na porcelánové misce. K jeho radosti konečně získal drobné, bílé krystalky kyseliny citronové, které vznikaly i při pozvolném odpařování v chladné místnosti. Chemické děje probíhající při přípravě kyseliny citronové Scheeleho způsobem lze popsat následujícími rovnicemi.



Scheelemu se tedy nakonec podařilo získat ze 2,6 litrů citronové šťávy přibližně 100 g kyseliny citronové v krystalické formě. Navíc touto metodou dokázal zpracovat i šťávu, která byla už pokryta plísní, což bylo z ekonomického hlediska rovněž velmi výhodné. Během svého zkoumání připravil i jiné citráty, ale ty už krystalizovat nedokázal. Zajímavostí také pro něj bylo, že kyselina citronové dokázala rozpustit železo a zinek za vzniku vodíku a příslušného citrátu.^[1]

V dnešní době je tato kyselina neodmyslitelnou součástí zejména potravinářské průmyslu, kde se používá jako dochucovací a konzervační prostředek.

2.3.2.3. Izolace kyseliny mléčné

Vědci v této době věděli, že mléko obsahuje určitý podíl másla, sýru, laktózy (mléčný cukr), nízkého obsahu soli, vody a řady dalších látek. Co se ale týká čistě chemického hlediska této bílé tekutiny živočišného původu, byli na tom se svými znalostmi velmi bídň. Proto se Scheele rozhodl provést analýzu mléka, která by mu pomohla některé věci osvětlit.

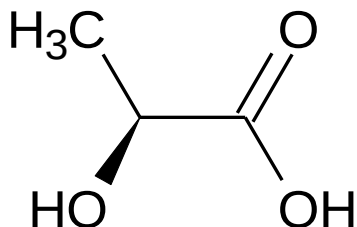
Začal s tím, že ho nechal reagovat s kyselinou sírovou za zvýšené teploty. Výsledkem bylo, že se vysrážely pevné kousky sýru a zbylý roztok byl tvořen syrovátkou. Stejného efektu dosáhl při použití soli, arabské gumy nebo cukru. Samotný vysrážený sýr Scheele připodobnil svou strukturou a vlastnostmi k vaječnému bílku, neboť oba obsahovali proteiny kasein a albumin. Po provedení těchto experimentů se zabýval myšlenkou, že k vysrážení síru muselo dojít reakcí s kyselinou. Scheele dokonce tvrdil, že i teplo jako takové může mít povahu kyselin, neboť způsobovalo jak vysrážení sýru z mléka, tak i zkoagulování vaječného

bílku. Mimo to detekoval také malé množství fosforečnanu vápenatého ve vzniklých kouskách sýra.

Při dalším bádání si za hlavní objekt zkoumání vybral zkyslé mléko. Bylo známo, že čerstvé mléko hlavně během horkých letních dnů začalo velmi rychle kysnout. Po přibližně čtrnácti dnech dosáhla kyselost svého maxima. Problémem však bylo tuto kyselinu od mléka oddělit, protože destilací se začala rozkládat. Scheele tedy nejprve odpařil syrovátku ze zkyslého mléka na cca jednu osminu původního objemu. Vysrážel se sýr, který kompletně odfiltroval. Pro vysrážení veškeré kyseliny trihydrogenfosforečné ve formě fosforečnanu vápenatého nasýtil vzniklý roztok hydroxidem vápenatým. Vzniklou sraženinu následně odsál a zbytkové stopy vápenatých kationtů ještě odstranil malým množstvím kyseliny šťavelové, dokud nevznikala zjevná sraženina šťavelanu vápenatého. Získaný filtrát odpařil na porcelánové misce do viskozity medu a extrahoval ho ethanolem. Scheele nakonec vodou zředěný extrakt nechal předestilovat, čímž získal vodný roztok kyseliny mléčné (obr. 2.9.).

Kvůli její vysoké hygroskopičnosti ji nemohl izolovat v krystalické formě. Navíc se při vyšší teplotě začala rozkládat. Připravil i některé soli, které byly na jedné straně rovněž hygroskopické (amonná, sodná), ale na druhé straně i ty, které se daly krystalizovat (hořečnatá). Při reakci kyseliny mléčné s kovovým zinkem a železem se viditelně uvolňoval plynný vodík a vznikaly příslušné soli. Naopak reakce s olovem a mědí probíhaly velmi pomalu, ale i tak Scheele objevil stopy síranu olovnatého, což dokazovalo přítomnost síranů v mléce. Dokonce si všiml jisté podobnosti kyseliny mléčné a kyseliny octové. Obě látky se řadily mezi karboxylové kyseliny, ale fermentovat mléko na kyselinu octovou nedokázal.^[1]

Kyselina mléčná má silně hygroskopické vlastnosti, a proto se dnes nejčastěji prodává jako 80 % roztok. Našla své uplatnění v koželužství, pivovarnictví, textilním průmyslu (barvení a úprava textilií), farmacii (díky antiseptickým účinkům součást mastí, ústních vod) a potravinářském průmyslu (pekařství, mlékařství, součástí nápojů).^[13]



Obrázek 2.9. – strukturní vzorec kyseliny mléčné

2.3.2.4. Pasterizace octa

V Scheeleho době se velmi obtížně uchovával ocet, a to především v horkých letních měsících. Stačilo pár týdnů a roztok se kompletně zakalil. Na povrchu se vytvořila vrstva slizovité hmoty a kyselost octa se ztratila. Carl Wilhelm Scheele ale přišel celkem na čtyři způsoby, jak tuto tekutinu skladovat po delší dobu, aniž by docházelo k její degradaci.

První možnost byla připravit velmi koncentrovaný roztok octa, který by si pak každý spotřebitel nařídil dle své potřeby. To však bylo v té době velmi obtížné a někdy i dosti nereálné. Druhý způsob operoval s myšlenkou částečně ho zmrazit a vzniklé segmenty ledu z něj postupně odstranit. Sice se skladovací doba takto upraveného octa zvětšila, ale za cenu zvýšení jeho koncentrace a vysokých ztrát. Třetí metoda vyžadovala, aby bylo zabráněno kontaktu octa se vzduchem. Takže bylo potřeba naplnit velké nádoby až po okraj a pořádně je utěsnit. Hlavní nevýhodou byla nepraktičnost a špatná manipulace, neboť při použití určitého objemu octa bylo potřeba přelít zbylý ocet po okraj zase do menší nádoby, aby opět co nejméně vzduchu s ním přišlo do kontaktu. Poslední Scheeleho postup byl nejvíce účinný, stačilo totiž jenom povařit ocet jednu minutu v cínové konvici a ihned ho přelít do skleněných nádob. Použití cínového nádobí bylo však velmi kontroverzní v otázkách působení na lidské zdraví. Proto šlo metodu vylepšit tím, že se roztok octa v lahvi povařil přibližně hodinu ve vodní lázni. Takto upravený vydržel i několik let.

Nikdo v té době netušil, že kažení octa mohly způsobovat mikroorganismy. Díky použití tepelné metody mohl být dostatečně sterilizován. Závěrem můžeme tedy říci, že Scheele jako první objevil způsob, který byl z části předchůdcem dnešní pasterizace.^[1]

2.3.2.5. Příprava glycerolu z tuku

Pro ošetření ran využívali tenkrát lidé mast s názvem „*Emplastrum simplex*“. Získávala se zahříváním rostlinného oleje, oxidu olovnatého a vody. Ve výsledku toto mazání tvořily olovnaté soli mastných kyselin. Pro naši představu byla zde i jistá podobnost s mýdlem, které tvoří, jak dnes víme, sodné soli mastných kyselin.

Co však Scheeleho zaujalo nejvíce byla látka, která vznikla při hydrolýze tuku oxidem olovnatým. Dal ji jméno „sladká hmota“ (později se ji začínalo přezdívat glycerol). Pro získání co nejčistší formy této prapodivné kapaliny postupoval nejprve tak, že jeden díl jemného prášku oxidu olovnatého povařil se dvěma díly čerstvého olivového oleje a jedním dílem vody za neustálého míchání. Jakmile se oxid olovnatý rozpustil, přidal další díl vody

a vzniklou směs ponechal přibližně dvě minuty povařit. Posléze ji dal vychladnout, přičemž na dně se usadila mast „*Emplastrum simplex*“. Zbylá kapalina se přefiltrovala a následně zahřívala, dokud neměla viskozitu sirupu. Pro stejný výsledek se mohly použít i jiné tuky, jako byl například lněný olej, mandlový olej či sádlo. Vzniklý glycerol neobsahoval ani stopu olova, neboť jeho reakce s kyselinou sírovou byla negativní. Bylo to důležité hlavně z toho důvodu, že i olovnatá sůl, jako byl například octan olovnatý, mohla mít rovněž sladkou chuť.

Co do vlastností glycerolu Scheele zjistil, že se nedá krystalizovat, ale lze jej destilovat. Při jeho reakci s kyselinou dusičnou vznikaly drobné krystalky kyseliny šťavelové. Pokud se zahříval na vyšší teplotu, podléhal rozkladu na akrolein (prop-2-enal), což se projevilo uvolněním kouře štiplavého zápachu. Nejzajímavější ovšem bylo, že glycerol na rozdíl od všech známých cukrů, nepodléhal kvašení, nedokázal vysrážet zásady z ethanolového roztoku, měl daleko větší odolnost vůči teplu, nešel převést na krystalickou formu, a dokonce šel destilovat, aniž by se rozložil. Scheele si to vysvětloval tím, že cukry obsahují menší množství flogistonu než glycerol.^[1]

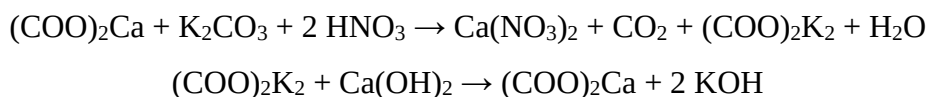
2.3.2.6. Izolace a zkoumání kyseliny šťavelové

Už při svém pobytu v Malmö se mladý Scheele zajímal o kyselou sůl, která se získávala extrakcí ze šťovíku obecného. V tehdejší době se nazývala „*Sal acetosellæ*“ a obsahovala ve svém složení kromě hydrogenuhličitanu draselného také menší množství kyseliny šťavelové (obr. 2.10.), která se dala izolovat pomocí suché destilace. Tu jako první provedl německý chemik a lékárník Johann Christian Wiegand roku 1779.

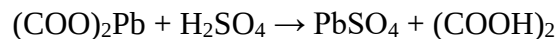
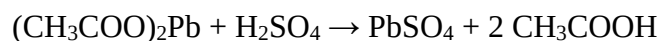
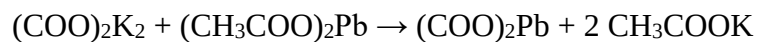
Po druhé Scheele narazil na kyselinu šťavelovou, když nechal společně reagovat cukr nebo arabskou gumu s kyselinou dusičnou. Výsledky bádání byly však nakonec zaneseny do doktorské práce profesora Bergmanna. Dodnes není jasné, zda tak učinil se souhlasem Scheeleho či nikoliv.

Nejzajímavější je ovšem období, kdy Scheele experimentoval s kořeny čínské rebarbory. V medicíně totiž po celá tisíciletí nalezla tato část rostliny uplatnění coby projímadlo. Z vlastní zkušenosti popisoval, že kořen při jeho žvýkání v ústech vyvolává pocit přítomnosti jemného písku. Vysvětloval si to obsahem určitého množství vápna, které se mu postupem času podařilo identifikovat. Mimo to ale kořen rebarbory obsahoval doposud neznámou kyselinu, která nešla od již zmíněného vápna separovat. Tato složka se ani nadala rozpustit v kyselině octové, což prakticky ihned vyloučilo přítomnost jak vinanu vápenatého, tak citrátu vápenatého. Po několika experimentech získával konstantní výtěžek (ze 420 g

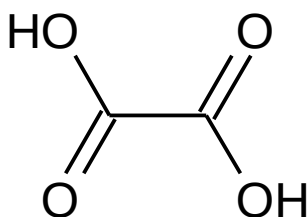
kořene rebarbory dostal 60 g) směsi vápna a neznámé kyseliny. Ovšem i při její následné reakci s kyselinou sírovou dokázal izolovat jen nepatrné množství kyseliny šťavelové. Proto tedy k této izolované směsi přidal uhličitan draselný a následně ji povařil. Potom k ní přidal část kyseliny dusičné, čímž se vápník rozpustil v roztoku ve formě dusičnanu vápenatého. Vedle něj byl v roztoku také rozpuštěný nově vzniklý šťavelan draselný. Scheele také zjistil, že pokud v této fázi k němu přidá roztok hydroxidu vápenatého, vysráží se opět špatně rozpustný šťavelan vápenatý. Nakonec tedy nechal roztok s čerstvě připravenou draselnou solí odpařovat a tím se vytvořily jemné krystalky monohydrátu šťavelanu draselného. Scheele izolované krystalky nechal zahřívat a z porovnání vlastností se „*Sal acetosellæ*“ zjistil, že se jedná o tutéž látku. Chemické reakce při Scheeleho pokusech o izolaci kyseliny šťavelové lze zapsat následujícími chemickými rovnicemi.



Během této syntézy přišel na to, že vápník má ke kyselině šťavelové příliš vysokou afinitu, a proto nelze izolovat ze šťavelanu vápenatého pomocí koncentrované kyseliny sírové v nějakém větším přijatelném množství. Dnešní vysvětlení se může opírat o to, že řádově je rozpustnost šťavelanu vápenatého ve vodě několikanásobně menší než u síranu vápenatého (přibližně 0,00067 g oproti 0,24 g na 100 ml vody). Závěrem tedy zdokonalil postup její izolace do podoby, kdy využil praktické nerozpustnosti síranu olovnatého ve vodě. Zároveň také vyvinul důmyslný způsob, jak přidat správné množství koncentrované kyseliny sírové k vytěsnění kyseliny šťavelové, tak aby nedošlo přebytkem k její kontaminaci. Smíchal totiž rozpuštěný šťavelan draselný ve vodě s octanem olovnatým, dokud se nezačala tvořit sraženina šťavelanu olovnatého. Vedle toho stejné množství použitého octanu olovnatého rozpustil ve vodě a následně k němu přidával koncentrovanou kyselinu sírovou do doby, kdy se vysrážel veškerý síran olovnatý. Zaznamenané množství kyseliny sírové posléze použil k finálnímu vytěsnění síranu olovnatého z roztoku šťavelanu olovnatého. Z tohoto postupu je jasně vidět, že už i Scheele měl ve své době nějaké ponětí o stechiometrii. Nakonec sraženinu síranu olovnatého odfiltroval a vzniklý čirý roztok nechal odpařovat, až se začaly tvořit krystalky dihydrátu kyseliny šťavelové.^[1] Uvedené chemické reakce lze popsat následujícími chemickými rovnicemi.



Kyselina šťavelová je nejjednodušší dikarboxylová kyselina, která je bezbarvá, pevná, ve vodě rozpustná, jedovatá a má i leptavé účinky. V současnosti našla své uplatnění v analytické chemii, kde se používá jako primární standart, díky svým stálým vlastnostem. Mimo to ji také používají včelaři jako pesticid proti roztoči „kleštíku včelímu“, nebo se dá využít k bělení dřeva, leštění kovů a odstraňování vodního kamene.^[12]



Obrázek 2.10. – strukturní vzorec kyseliny šťavelové

3. PRAKTICKÁ ČÁST

V rámci praktické části bakalářské práce byly vykonány některé ze Scheeleho experimentů. Byl odzkoušen pokus s izolací kyseliny benzoové ze Styraové živice, termoluminiscence fluoritu a pokusy s pyroluzitem. Cílem bylo ověřit reprodukovatelnost pokusů a možnost jejich využití jako experimentálních úloh pro žáky a studenty. K bakalářské práci byl také vedle prezentace pro učitele vytvořen pracovní list pro studenty včetně výsledků a vyhodnocovacího klíče. Průběhy jednotlivých pokusů byly zdokumentovány pomocí fotoaparátu a některé použité obrázky byly vytvořeny za pomoci programu ChemSketch. Pracovní list i s řešením a prezentace se nachází v přílohách práce na CD.

3.1. Použité chemikálie

Při pokusech byly použity komerční chemikálie a přírodní materiály (pyroluzit, fluorit, Styraová živice). Komerční chemikálie byly použity bez další úpravy. Přírodní materiály byly získány ze zahraničních zdrojů (Maroko, Sumatra).

3.2. Použité analytické metody

Čistota produktů izolace kyseliny benzoové ze Styraové živice byla ověřována elementární analýzou a infračervenou spektroskopií. Elementární analýza byla vykonána na přístroji Flash 2000 Analyzer (Thermo Scientific, Waltham., USA). Infračervené spektra byla měřena na spektrometrii Jasco FT/IR-4700 (Jasco, Japonsko) technikou ATR v spektrálním rozsahu $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

3.3. Praktické úkoly

3.3.1. Úkol číslo 1: Izolace kyseliny benzoové ze Styraové pryskyřice

Pomůcky: porcelánová třecí miska s tloučkem, kádinky, stojan, nálevka, filtrační papír, filtrační kruh, svorky, pipeta, balonek, vařič s elektromagnetickou míchačkou, magnetické míchátko, Büchnerova nálevka, odsávací baňka, hadice, špachtle, lžička, 2x hodinové sklo, plastová mini pipeta, pH papírky, těsnění na Büchnerovu nálevku

Chemikálie: hydroxid vápenatý, destilovaná voda, vzorek Styraové pryskyřice, kyselina chlorovodíková ($w = 0,36$)

Cíl pokusu: Izolace kyseliny benzoové ze Styraoxové pryskyřice pomocí Scheeleho postupu.

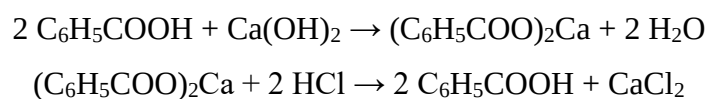
Pracovní postup: Styraoxová pryskyřice ($m = 10,12$ g) byla pomocí třecí misky a tloučku rozdrncena na jemný prášek. V kádince byla Styraoxová živice smíchaná s hydroxidem vápenatým ($m = 3,07$ g) a následně byla rozsuspendována ve 100 ml destilované vody. Reakční směs byla zahřívána při 120 – 150 °C cca 30 minut.

Po vychladnutí byla reakční směs přefiltrována. Ke vzniklému jasně žlutému, čirému roztoku obsahujícímu benzoát vápenatý byla postupně přikapávána koncentrovaná kyselina chlorovodíková, až dokud nebyla hodnota pH rovna 1-2 (spotřeba cca $V_{HCl} = 7$ ml). Vzniklá sraženina byla odsáta a promyta malým množstvím destilované vody na Büchnerově nálevce. Produkt, který měl vzhled jemně nažloutlého prášku, byl vysušen na vzduchu a zvážen. Bylo získáno 0,2755 g produktu. Surový produkt byl nakonec přečištěn sublimací, čímž byla ve výsledku získána bílá látka (0,100 g). Jednotlivé kroky celé syntézy byly také zdokumentovány (obr. 3.11.).



Obrázek 3.11. – dokumentace jednotlivých kroků celého postupu při izolaci kyseliny benzoové

Chemické rovnice:



Výpočty:

- určení navážky hydroxidu vápenatého za předpokladu, že Styraxová živice obsahuje pouze kyselinu benzoovou

$$m_{\text{pryskyřice}} = m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 10,12 \text{ g}$$

$$M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 122,12 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Ca(OH)}_2} = 74,09 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = ? \text{ g}$$

$$\frac{n}{2} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \frac{n}{1} \text{Ca(OH)}_2$$

$$\frac{m}{2 \cdot M} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \frac{m}{M} \text{Ca(OH)}_2$$

$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{m}{2 \cdot M} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot M_{\text{Ca(OH)}_2}$$

$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{10,12 \text{ g}}{2 \cdot 122,12 \text{ g/mol}} \cdot 74,09 \text{ g/mol} = \mathbf{3,07 \text{ g}}$$

Na zreagování veškeré navážená Styraxové pryskyřice za předpokladu, že je ze 100 % tvořená kyselinou benzoovou, bylo potřeba navážit 3,07 g hydroxidu vápenatého.

3.3.2. Úkol číslo 2: Termoluminiscence fluoritu

Pomůcky: vaříč, kleště

Chemikálie: vzorek přírodního fluoritu (fluorit vápenatý – kazivec)

Cíl pokusu: Ověřit možnost demonstrace termoluminiscenčních vlastností kazivce.

Pracovní postup: V zatemněné místnosti byl na plotýnku vaříče umístěn krystal fluoritu a následně byl zahříván na teplotu přibližně 150 °C. Termoluminiscence byla zdokumentována pomocí fotoaparátu.

3.3.3. Úkol číslo 3: Zkumavkové reakce se vzorkem pyroluzitu

Pomůcky: třecí miska s tloučkem, zkumavky, lihový fix, stojan, svorka, lapák na zkumavku, plastové mini pipety, kádinky, kahan, zápalky, držák na zkumavku, pH papírky, reagenční jodoškrobové papírky, lžička, stojan na zkumavky

Chemikálie: vzorek pyroluzitu, kyselina sírová ($w = 0,96$), peroxid vodíku ($w = 0,30$), chlorid amonný, monohydrát kyseliny citronové, kyselina octová ($w = 0,99$), kyselina chlorovodíková ($w = 0,36$), hydroxid draselný ($c = 1 \text{ mol/dm}^3$), destilovaná voda

Cíl pokusu: Hlavním cílem bylo při těchto pokusech pomocí různých reakcí dokázat přítomnost oxidu manganického v pyroluzitu a provést přibližnou rekonstrukci pokusů, které sám Scheele ve své době s tímto nerostem uskutečnil.

Pracovní postup: Vzorek pyroluzitu byl rozdrcen v třecí misce s tloučkem na co nejjemnější prášek, aby průkaznost reakcí byla co nejlepší. Do pěti zkumavek byly připraveny následující roztoky:

- **zkumavka číslo 1:** 2 ml peroxidu vodíku ($w = 0,30$) a 2-3 kapky kyseliny sírové ($w = 0,96$)
zkumavka číslo 2: 2 ml kyseliny chlorovodíkové ($w = 0,36$)
- **zkumavka číslo 3:** 2 ml kyseliny octové ($w = 0,99$)
- **zkumavka číslo 4:** malá lžička krystalického monohydrátu kyseliny citronové a 2 ml destilované vody
- **zkumavka číslo 5:** malá lžička krystalického chloridu amonného a 2 ml destilované vody

Následně bylo do každé zkumavky nasypáno malé množství práškového pyroluzitu. Průběhy reakcí byly zdokumentovány a také vyhodnoceny.

3.3.4. Úkol číslo 4: Příprava učebních materiálů pro žáky SŠ

V poslední etapě praktické části mé bakalářské práce bylo mým hlavním cílem vytvořit stručnou a přehlednou prezentaci na téma Carl Wilhelm Scheele a jeho objevy v chemii, kterou by mohli učitelé především SŠ využít ve svých hodinách chemie v rámci vzdělávání v oblasti historie chemie. Přehledná prezentace je k práci přiložena jako elektronická příloha na CD/DVD.

Mimo to jsem také vytvořil učební materiál v podobě pracovního listu, který slouží jako doprovodná pomůcka, jestli žáci dané téma zvládli. Je doporučeno, aby učitelé použili tento soubor nejlépe v podobě skupinové práce, kdy mohou žákům přímo v hodině podat zpětnou vazbu na úlohy z různých chemických odvětví. Součástí pracovního listu je i podobné řešení s bodovacím klíčem, který může být nápomocný především k vyhodnocení studentových znalostí na zadanou problematiku. Vytvořený pracovní list i s řešením se nachází rovněž jako elektronická příloha na CD/DVD.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Dokumentace a vyhodnocení prováděných úloh

V praktické části práce byly vykonány rekonstrukce vybraných Scheeleho pokusů. Mezi pokusy byla vybrána izolace kyseliny benzoové ze Styraxové pryskyřice, termoluniscence fluoritu a pokusy s pyroluzitem. Cílem bylo ověřit reprodukovatelnost těchto pokusů a možnost jejich využití jako demostrační úkoly pro žáky a studenty. Pokusy byly proto vykonány s použitím běžného laboratorního vybavení.

4.1.1. Úkol číslo 1: Izolace kyseliny benzoové ze Styraxové pryskyřice

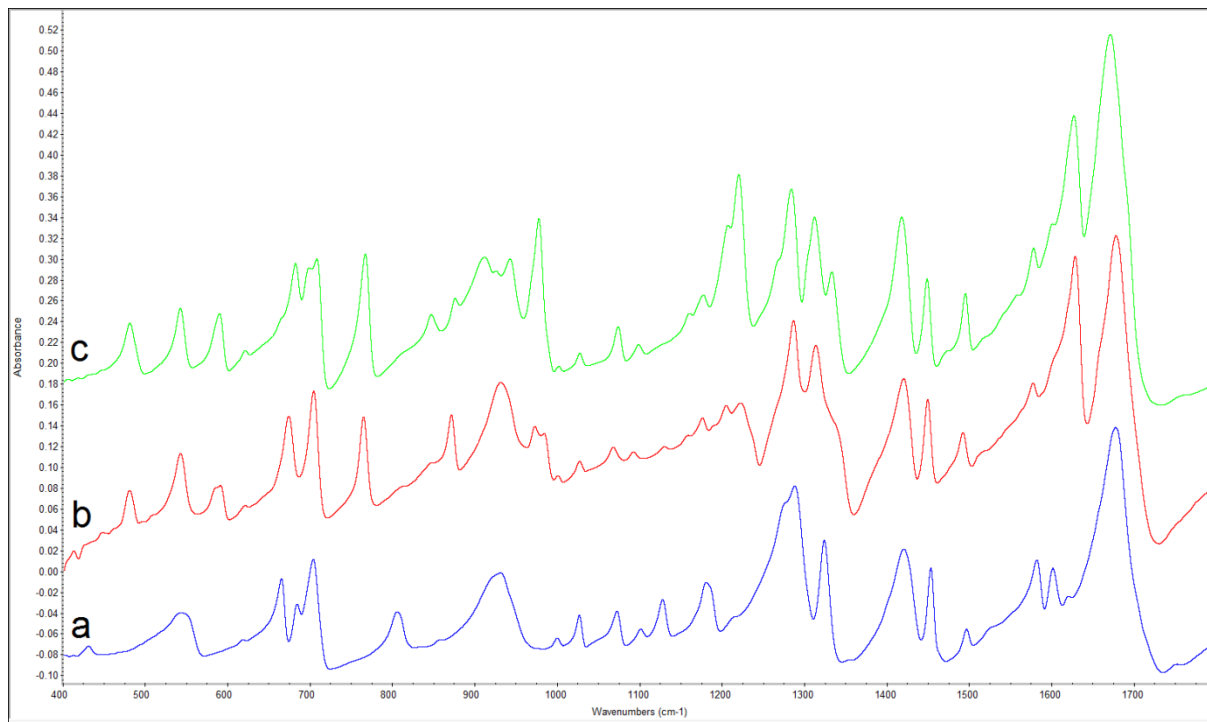
Při provádění této úlohy, byla snaha držet se co nejvíce postupu, který použil a zdokonalil Scheele. Vzhledem k tomu, že se jedná o přírodní materiál, který je směsí velkého počtu různých látek, tak je jeho složení velmi proměnlivé v závislosti na místě původu, klimatických podmínkách a způsobu zpracování.^{[14][15][16]} Proměnlivé složení pryskyřice je taktéž odpovědné za to, že při pokusech lze očekávat velké rozdíly ve výtěžnosti a také čistotě připravené kyseliny benzoové. Při pokusu byl použit vzorek pocházející ze Sumatry, odkud pochází většina dnes používané Styraxové pryskyřice. V minulosti byla využívané pryskyřice pocházející z krajín kolem středozemního moře.^[17]

Při pokusech o izolaci kyseliny benzoové Scheeleho postupem byl vzhledem k možné proměnlivosti složení použité pryskyřice při výpočtu teoretické návážky hydroxidu vápenatého použitý zjednodušený předpoklad, že pryskyřice je tvořena jenom kyselinou benzoovou. Suspenze Styraxové pryskyřice a hydroxidu vápenatého byla zahřívána, přičemž se její zbarvení postupně zesvětlilo. Ze získaného filtrátu byl kyselinou chlorovodíkovou vysrážen bílý až šedobílý tuhý produkt. Při následné analýze získaného produktu pomocí elementární analýzy (tabulka EA) a infračervené spektroskopie (obrázek 4.12.) bylo zjištěno, že se nejedná o čistou látku, ale směs látek.

Tabulka EA Přehled výsledků elementární analýzy surového a přečištěného produktu izolace kyseliny benzoové ze Styraxové pryskyřice.

Vzorek	Kyselina benzoová W_{vyp} [%]	Surový produkt		Produkt po sublimaci	
		W_{exp} [%]	Δ	W_{exp} [%]	Δ
C	68,85	72,37	+3,52	69,95	+1,10
H	4,95	5,47	+0,52	5,12	+0,17

V infračerveném spektru surového produktu byly pozorovány pásy charakteristických vibrací karboxylové skupiny (~ 1680 , ~ 1420 a $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$) a vibrací benzenového kruhu (~ 1030 , ~ 1130 , ~ 1180 a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ IR).^{[18] [19] [20] [21]}



Obrázek 4.12. – (obrázek IR) Porovnání infračervených spekter kyseliny benzoové (a), surového produktu (b) a přečištěného produktu sublimací (c).

Byl vykonán pokus o pročištění surového produktu sublimací. Získaná bílá látka, která na základě výsledků analýz (tab. EA, obr. 4.12.), je kyselina benzoová s bližšími neidentifikovatelnými příměsemi.

I přesto, že produktem pokusu nebyla čistá kyselina benzoová, je vhodný jako praktické cvičení pro žáky a studenty.

4.1.2. Úkol číslo 2: Termoluminiscence kazivce

Pro experiment bylo zásadní pracovat za co možná největší tmy, aby výsledky byly dostatečně viditelné. Nutné je taky zmínit, že experiment se ukázal jako potenciálně nebezpečný, neboť při zahřívání krystalu na dostatečnou teplotu docházelo k jeho praskání a odletování drobných částic. Proto bylo nezbytné při tomto pokusu pracovat v digestoři a za použití všech ochranných pomůcek, aby nedošlo ke zranění. Pozorovaná termoluminiscence byla dobře viditelná a byla i zdokumentována (obr. 4.13.).



Obrázek 4.13. - dokumentace termoluminiscence (nalevo začátek experimentu a napravo jeho výsledek)

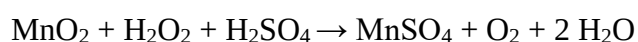
Scheele ve své době tento úkaz přes všechno zkoumání nedokázal dostatečně vědecky vysvětlit. Dnes už víme, že termoluminiscence je typ luminiscence. Je to teplem indukované uvolnění energie z materiálu v pevném stavu v podobě emise světla. Při zahřátí dochází ke rekombinaci elektronů a děr, které vznikly působením venkovních vlivů (např. absorpce elektromagnetického nebo ionizujícího záření) a jsou lokalizovány na poruchách v krystalové struktuře daného materiálu. Látka emituje světlo, až dokud nedojde ke rekombinaci všech elektronů a děr. Nejčastěji se vyskytuje u anorganických látek, ale byla pozorována také u organických polymerů.^[22]

Při pokusu se podařilo termoluminiscenci kazivce průkazně provést (výsledkem bylo fialové záření kazivce) i přes nebezpečnost tohoto pokusu, kdy vlivem vysoké teploty docházelo k destrukci samotného krystalu. Pokus i navzdory nebezpečí, které z něho plyne, je za použití ochranných pomůcek (brýle) vhodný jako zajímavý demonstrační pokus na hodiny chemie nebo i fyziky.

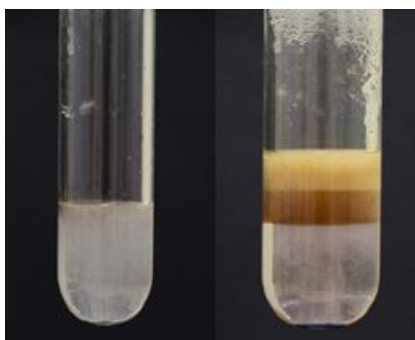
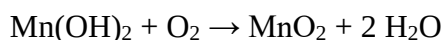
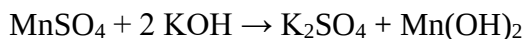
4.1.3. Úkol číslo 3: Zkumavkové reakce se vzorkem pyroluzitu

a) reakce pyroluzitu s kyselinou sírovou:

Po přidání pyroluzitu k roztoku peroxidu vodíku okyseleného několika kapkami kyseliny sírové bylo pozorováno uvolňování bublinek kyslíku. Pozorovaný děj lze popsat následující chemickou rovnicí.



Následně byly po stěně zkumavky postupně přikapávány cca 2 ml roztoku hydroxidu draselného ($c = 1 \text{ mol/dm}^3$). Ve zkumavce se objevila jemná bílá sraženina hydroxidu manganatého, který postupně vlivem uvolňujícího se kyslíku v reakční směsi přecházel zpět na hnědý oxid manganičitý.



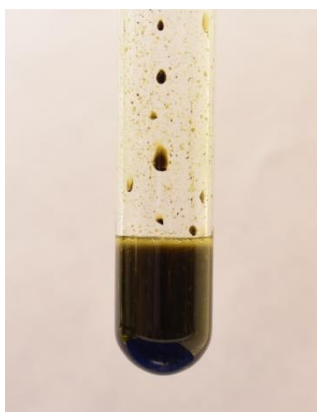
Obrázek 4.14. - dokumentace jednotlivých fází reakcí pyroluzitu (vlevo reakce pyroluzitu s roztokem peroxidu vodíku okyseleného kyselinou sírovou, vpravo reakce vzniklé reakční směsi s roztokem hydroxidu draselného)

Při tomto pokusu byla provedena menší modifikace oproti Scheeleho postupu. Scheele původně použil jenom kyselinu sírovou. Důvodem modifikace bylo několik faktů, které by mohly být vnímány jako kritické z hlediska využitelnosti pokusu pro žáky a studenty. Reakce pyroluzitu s okyseleným roztokem peroxidu vodíku je rychlá, nevyžaduje práci s koncentrovanou kyselinou sírovou (za předpokladu, že učitel připraví reakční roztok) a uvolní se při ní značné množství kyslíku, jehož přítomnost lze dokázat pomocí rozžhavené špejle. Dále také na vysrážení hydroxidu manganatého je zapotřebí daleko menší množství roztoku hydroxidu. Při použití koncentrované kyseliny sírové by bylo jen na neutralizaci nezreagované kyseliny za potřebí daleko většího množství roztoku hydroxidu.

b) reakce pyroluzitu s kyselinou chlorovodíkovou:

Po přidání pyroluzitu do koncentrované kyseliny chlorovodíkové se začal uvolňovat lehce nažloutlý plyn (konkrétně chlor). Pro důkaz jeho přítomnosti byl použitý navlhčený reagenční jodoškrobový, který byl přiblížen k ústí zkumavky. Papírek za pár okamžiků zmodral, tudíž byla ve výsledku provedená zkouška na přítomnost uvolňujícího se chloru

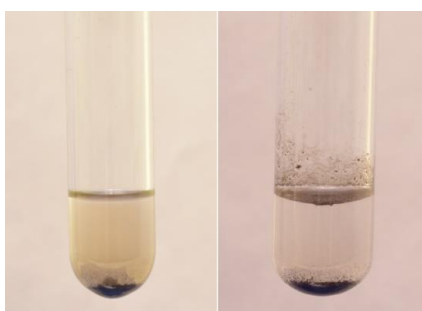
pozitivní. Jelikož se jedná o velmi toxický plyn, je nutné po celou dobu pracovat v digestoři se zapnutou ventilací.



Obrázek 4.15. – dokumentace reakce kyseliny chlorovodíkové s pyroluzitem

c) reakce pyroluzitu s organickými kyselinami (kyselina octová a kyselina citronová):

Při pokusech byla také zkoumána reaktivita oxidu manganičitého obsaženého v nerostu se slabými organickými kyselinami. Obě reakce jak s koncentrovanou kyselinou octovou, tak s roztokem kyseliny citronové, byly negativní, resp. nebyly zaznamenány žádné projevy chemické reakce. Pokusem byla vyloučena přítomnost uhličitánů ve vzorku pyroluzitu, neboť by se jejich přítomnost projevila uvolňováním bublinek oxidu uhličitého.



Obrázek 4.16. – výsledky negativních reakcí (vlevo s kyselinou octovou a napravo s kyselinou citronovou)

d) reakce pyroluzitu s chloridem amonným:

Při poslední zkumavkové reakci by se měly podle Scheeleho dokumentace experimentů s pyroluzitem ve výsledku uvolňovat bublinky plynu (konkrétně dusíku), který by se dal dokázat pomocí zapálené špejle, která by při pozitivním průběhu důkazu zhasla. Napříč intenzivnímu zahřívání reakční směsi nad kahanem se nepovedlo, aby reakce proběhla

v dostatečném rozsahu. Důvodem mohl být i fakt, že obsah oxidu manganičitého v pyroluzitu nebyl dostačující.

Většina pokusů podle přibližného Scheeleho postupu se mi ve zkumavkovém provedení povedla, čímž jsem dokázal přítomnost oxidu manganičitého v mém vzorku pyroluzitu.

4.1.4. Úkol číslo 4: Příprava učebního materiálu pro žáky SŠ

Prezentace byla vytvořena v programu PowerPoint, tak aby pro žáky v přijatelné formě obsahovala nejnutnější informace, které jsou potřeba pro úspěšné vyplnění pracovního listu. Zároveň je také na konci prezentace připraven pro studenty opakovací mini-kvíz o pěti otázkách, ve kterém se volí jedna správná odpověď ze čtyř nabízených. Navíc bylo také dbáno na to, aby prezentace svým obsahem mohla být prezentována v rozsahu jedné vyučovací hodiny chemie na středních školách.

Pracovní list byl sestaven tak, aby co nejvíce pokryl probranou látku a prověřil tak nově nabyté informace studenty. Také byl kladen důraz na variabilitu a rozmanitost zvolených úloh tak, aby studenty dokázaly co nejvíce zaujmout. Obsahuje typy úloh:

- dichotomické (ANO – NE)
- s volbou 1 správné odpovědi
- doplňovací (např. v rámci křížovky)
- chemický výpočet
- jiné (např. hledání pojmů v osmisměrce)

V rámci pracovního listu byl pro zadavatele rovněž sestaven odpovědní klíč, který obsahuje všechny potřebné informace včetně bodovacího systém jednotlivých úloh, aby studenti mohli dostat zpětnou vazbu v podobě slovního hodnocení, které je jim přiřazeno podle počtu získaných bodů.

5. ZÁVĚR

V teoretické části bakalářské práce je literární rešerše, která poskytuje přehled o jednotlivých kapitolách ze života Carla Wilhelma Scheeleho. Ať už jsou to základní informace o něm samotném, nebo konkrétně postupy jeho bádání nad jednotlivými látkami. Do této části byly vzhledem k velkému množství vybrány jenom některé, ty nejdůležitější Scheeleho objevy jak z oblasti anorganické, tak z oblasti organické chemie. Kromě syntéz daných látek jsou v práci uvedeny i jejich fyzikální a chemické vlastnosti včetně jejich využití v minulosti i současnosti.

V praktické části byly provedeny pokusy o reprodukci některých vybraných Scheeleho pokusů na základě jeho poznámek a známých postupů. Provedené pokusy lze vnímat i jako snahu o ověření pravdivosti pramenů, ze kterých byly čerpány informace. Navíc byla také snaha s ohledem na dnešní moderní technologie v oblasti chemie o autentičnost, aby nedocházelo ke zkreslení výsledků a bylo možné objektivně posoudit, zda tyto experimenty měly podle Scheeleho nějakou výpovědní hodnotu. K danému tématu byla vytvořena také prezentace a pracovní list, jako podpůrné učební pomůcky pro učitele, které mají za hlavní cíl rozšířit povědomí studentů o tomto významném vědci 18. století, neboť prvky a chemické sloučeniny, které objevil, patří v dnešní době neodmyslitelně k našim životům a mají dopad na podobu současné chemie.

Samozřejmostí také je, že součástí této práce jsou pravdu jen ty nejvýznamější objevy, tudíž každý čtenář, kterého předložená práce zaujme a bude se o Carlu Wilhelmu Scheelelem chtít dozvědět více, se může inspirovat v hledání pomocí seznamu použité literatury, kde najde další zajímavé informace o tomto chemickém velikánovi.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Lennartson A., *The Chemical Works of Carl Wilhelm Scheele*, **2017**, Springer, Švédsko, 1-110.
- [2] Marshall, James L., Marshall, Virginia R., *Rediscovery of the Elements: Carl Wilhelm Scheele* [online]. **2005**, [cit. 2020-03-11], Dostupné na: <<https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc111204/m1/1/>>
- [3] britannica.com [online]. [cit. 2020-04-20], Dostupné na: <<https://www.britannica.com/biography/Carl-Wilhelm-Scheele>>
- [4] Nývlt P., *Alchymie a její využití při výuce chemie* [online]. **2016**, [cit. 2020-03-12], 30-31, Dostupné na: <<https://is.cuni.cz/webapps/zzp/download/140052237>>
- [5] Cídllová H., Kohoutková B., Křivánková P., Štěpánek K., Valová B., *Historie chemie* [online]. **2011**, [cit. 2020-03-15], Dostupné na: <<https://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/tov/flogistonovateorie.html>>
- [6] Encyclopedia.com [online]. [cit. 2020-03-23], Dostupné na: <<https://www.encyclopedia.com/science/dictionaries-thesauruses-pictures-and-press-releases/scheele-carl-wilhelm>>
- [7] Ruiz A., *Poisonous pigments :Scheele's green* [online]. **2018**, [cit. 2020-03-23], Dostupné na: <<https://laafa.edu/poisonous-pigments-scheeles-green/>>
- [8] irishtimes.com [online]. [cit. 2020-04-22], Dostupné na: <<https://www.irishtimes.com/life-and-style/homes-and-property/interiors/a-deadly-shade-of-green-with-a-touch-of-arsenic-1.3419871>>
- [9] Hernández Morón A., Hydrogen cyanide, From Prussian blue to Schrödinger's cat [online]. **2011**, [cit. 2020-04-27], Dostupné na: <<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/HCN/HCN.htm>>
- [10] indiamart.com [online]. [cit. 2020-04-27], Dostupné na: <<https://www.indiamart.com/proddetail/pigment-prussian-blue-powder-21148939173.html>>
- [11] West J. B., *Carl Wilhelm Scheele, the discoverer of oxygen, and a very productive chemist* [online]. **2014**, [cit. 2020-05-10], Dostupné na: <<https://journals.physiology.org/doi/full/10.1152/ajplung.00223.2014>>
- [12] Šiška E., *T-5 Karboxylové sloučeniny NEJDŮLEŽITĚJŠÍ K.K. A JEJICH VLASTNOSTI* [online]. **2013**, [cit. 2020-04-22], 9-10, Dostupné na: <https://m.soudom.cz/files/organicka_chemie/vy-32-inovace-02.05.pdf>
- [13] Kucharczyk P., *Kyselina mléčná a syntéza polylaktidu* [online]. **2008**, [cit. 2020-05-12], 10, Dostupné na: <<https://docplayer.cz/22621966-Kyselina-mlečna-a-synteza-polylaktidu-pavel-kucharczyk.html>>

- [14] Modugno F., Ribechini E., Colombini M. P., Aromatic resin characterisation by a gas chromatography-mass spectrometry Raw and archeological materials, *J. Chromatogr. A*, **2006**, *1134*, 298-304.
- [15] Pastorova I., de Koster C. G., Boon J. J., Analytical study of free and ester bound benzoic and cinnamic acids of gum benzoin resin by GC-MS and HPLC-fit FAB-MS, *Phytochem. Analysis*, **1997**, *8*, 63-73.
- [16] Castel C., Fernandez X., Lizzani-Cuvelier L., Perichet C., Lavoine S., Characterization of the chemical composition of a byproduct from Siam benzoin gum, *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, *54*, 8848-8854.
- [17] Nicholson P., Shaw I., Ancient Egyptian materials and technology, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **2000**.
- [18] Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, part B, 6th edition, Wiley, New Jersey, **2009**.
- [19] Stepanian S. G., Reva I. D., Rachenko E. D., Sheina G. G., Infrared spectra of benzoic acid monomers and dimers in argon matrix, *Vib. Spectrosc.*, **1996**, *11*, 123-133.
- [20] Hayashi S., Kimura N., Infrared spectra and molecular configuration of benzoic acid, *Bull. Inst. Chem. Res.*, **1966**, *44*, 335-340.
- [21] Larkin P. J., IR and raman spectroscopy, Principles and spectral interpretation, 2nd edition, Elsevier, UK, **2017**.
- [22] Sunta C. M., Unraveling Thermoluminescence, Springer, India, **2015**.

7. PŘÍLOHY

- Příloha č. 1 – Pracovní list (PO STOPÁCH CARLA WILHELMA SCHEELEHO)
- Příloha č. 2 – Pracovní list (PO STOPÁCH CARLA WILHELMA SCHEELEHO) -
ŘEŠENÍ
- Příloha č. 3 – prezentace (CARL WILHELM SCHEELE A JEHO OBJEVY V CHEMII)