

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**PŘÍPRAVA DISPERZNÍCH SYSTÉMŮ OXIDŮ KOVŮ  
VE STŘEDOŠKOLSKÉ LABORATOŘI**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2011

Autor práce: Veronika Hanlová

Studijní obor: Chemie – Geologie

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně pod vedením Doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a všechny literární prameny a informace, které jsem v práci použila, jsou v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké Fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne .....

.....

Vlastnoruční podpis

## Poděkování

Děkuji vedoucímu své diplomové práce panu Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení a cenné připomínky, které mi poskytl při vypracování této práce.

# OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
2.1. Disperzní systémy.....	8
2.1.1. Klasifikace disperzních systémů.....	8
2.1.2. Nanočástice a nanomateriály.....	10
2.1.2.1. Nanotechnologie a příklady jejich využití.....	12
2.1.3. Koloidní disperze.....	12
2.1.3.1. Klasifikace koloidních disperzí.....	13
2.1.3.2. Vlastnosti koloidních disperzí.....	14
2.1.3.2.1. Kinetické vlastnosti koloidních soustav.....	14
2.1.3.2.1.1. Brownův pohyb.....	14
2.1.3.2.1.2. Difúze.....	15
2.1.3.2.1.3. Osmóza, osmotický tlak a dialýza.....	15
2.1.3.2.1.4. Sedimentace.....	16
2.1.3.2.2. Mechanické vlastnosti koloidních soustav – viskozita.....	16
2.1.3.2.3. Optické vlastnosti koloidních soustav.....	16
2.1.3.2.3.1. Absorpce záření.....	17
2.1.3.2.3.2. Rozptyl záření.....	17
2.1.3.2.3.3. Zabarvení koloidních disperzí.....	18
2.1.3.3. Stabilita koloidních částic.....	19
2.1.3.4. Význam koloidních soustav.....	19
2.2. Metody přípravy nanočástic vybraných oxidů a hydroxidů kovů.....	20
2.2.1. Příprava nanočástic a koloidních částic oxihydroxidu železitého.....	21
2.2.2. Příprava nanočástic oxidu železnato-železitého.....	21
2.2.3. Příprava nanočástic oxidu měďného.....	22
2.2.4. Příprava nanočástic oxidu měďnatého.....	22
2.2.5. Příprava nanočástic oxidu zinečnatého a oxidu kobaltnatého.....	23
2.2.6. Příprava nanočástic hydroxidu nikelnatého a hydroxidu kobaltnatého.....	23
2.3. Metody přípravy koloidních disperzí.....	24
2.3.1. Dispergační metody přípravy.....	24
2.3.2. Kondenzační metody přípravy.....	25

<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>26</b>
3.1. Použité chemikálie.....	26
3.2. Použité přístroje a zařízení.....	26
3.3. Výsledky a diskuse.....	27
3.3.1. Oxihydroxid železitý a oxid železnato-železitý.....	28
3.3.1.1. $\alpha$ modifikace oxihydroxidu železitého (goethitu).....	28
3.3.1.1.1. Příprava koloidu $\alpha$ modifikace oxihydroxidu železitého (goethitu) bez stabilizátoru.....	28
3.3.1.1.2. Příprava koloidu $\alpha$ modifikace oxihydroxidu železitého (goethitu) s želatinou.....	30
3.3.1.1.3. Příprava nanočástic $\alpha$ modifikace oxihydroxidu železitého (goethitu) s polyvinylpyrrolidonem.....	32
3.3.1.1.4. Příprava hrubé disperze $\alpha$ modifikace oxihydroxidu železitého (goethitu).....	34
3.3.1.2. Oxid železnato-železitý (magnetit).....	35
3.3.1.2.1. Příprava koloidu oxidu železnato-železitého (magnetitu) I.....	36
3.3.1.2.2. Příprava koloidu oxidu železnato-železitého (magnetitu) II.....	38
3.3.1.2.3. Příprava hrubé disperze oxidu železnato- železitého (magnetitu).....	40
3.3.1.2.4. Příprava hrubé disperze oxidu železnato- železitého (magnetitu) s želatinou.....	41
3.3.2. Oxid měďný a oxid a hydroxid měďnatý.....	43
3.3.2.1. Oxid měďný.....	43
3.3.2.1.1. Příprava nanočástic oxidu měďného s tetrahydridoboritanem sodným.....	43
3.3.2.1.2. Příprava nanočástic oxidu měďného pomocí Fehlingova roztoku s glukosou.....	45
3.3.2.1.3. Příprava nanočástic oxidu měďného pomocí Fehlingova roztoku bez glukosy.....	47
3.3.2.1.4. Příprava hrubé disperze oxidu měďného pomocí Fehlingova roztoku s glukosou.....	49
3.3.2.2. Hydroxid měďnatý a oxid měďnatý.....	50
3.3.2.2.1. Příprava koloidu hydroxidu měďnatého.....	51
3.3.2.2.2. Příprava hrubé disperze oxidu měďnatého I.....	53
3.3.2.2.3. Příprava hrubé disperze oxidu měďnatého II.....	54
3.3.3. Hydroxid zinečnatý.....	55

3.3.3.1. Příprava koloidu hydroxidu zinečnatého.....	56
3.3.3.2. Příprava hrubé disperze hydroxidu zinečnatého.....	57
3.3.4. Oxid kobaltnatý.....	59
3.3.4.1. Příprava koloidu hydratovaného oxidu kobaltnatého.....	59
3.3.4.2. Příprava hrubé disperze hydratovaného oxidu kobaltnatého.....	60
3.3.5. Hydroxid nikelnatý.....	61
3.3.5.1. Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého.....	61
3.3.5.2. Příprava hrubé disperze hydroxidu nikelnatého.....	63
<b>4. ZÁVĚR.....</b>	<b>64</b>
<b>5. POUŽITÁ LITERATURA.....</b>	<b>65</b>

## 1. ÚVOD

I když se soustavný výzkum disperzních soustav datuje až k počátku minulého století, se zmínkami o jejich přípravě a praktickém využití se setkáváme již mnohem dříve. Tak např. v Číně používali lidé ke psaní mimořádně stálou tuž – koloidní disperzi sazí stabilizovanou želatinou. Ve starém Egyptě malovali a psali různými barevnými inkousty – disperzemi různých zemin a minerálů ve vodě, stabilizovanými arabskou gumou.

Za vlastního zakladatele koloidní chemie je považován angličan Thomas Graham, který se zabýval studiem difúze různých látek pergamenovou membránou. Látky snadno difundující (soli, cukr), které přicházejí v krystalické formě, nazval krystaloidy a látky difundující neochotně (želatina, bílek) koloidy (klich = řecky kolla).<sup>1</sup>

Postupem doby docházelo k rozvíjení názorů, úvah a teorií a mnoho vědců se podílelo na zkoumání koloidních soustav. Koloidní chemie byla původně pouze částí fyzikální chemie, ale v průběhu doby se stala samostatným vědním oborem. V dnešní době dochází k velkému rozvoji koloidní chemie v oblasti zvané nanotechnologie. Proč se koloidní chemie tak rychle rozvíjí, je zřejmé z širokého využití poznatků v mnoha sférách lidské činnosti.

Význam koloidní chemie je obrovský, proto je důležité, aby se o koloidních soustavách vyučovalo i na základních a hlavně středních školách. Prostřednictvím praktických úloh, které jsou zaměřené na samotnou přípravu disperzních systémů a na studium jejich vlastností, jako je stabilita nebo optické vlastnosti, se tak žáci a studenti mohou více dozvědět o koloidním světě. Toto je hlavní důvod výběru mé diplomové práce, ve které jsem se snažila tyto úlohy zpracovat a prezentovat je v takové formě, aby je bylo možné realizovat na střední škole.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Disperzní systémy

Jako disperzní systém označujeme soustavu složenou ze dvou základních částí – disperzní fáze (disperzní podíl, dispersum) a disperzního prostředí (dispergens). Disperzní prostředí tvoří spojitou část disperzní soustavy, v níž je rovnoměrně rozptýlena disperzní fáze.

Jestliže disperzní soustava obsahuje dvě fáze, z nichž jedna tvoří disperzní fázi a druhá disperzní prostředí, pak se jedná o soustavu nestejnorodou (heterogenní). Mezi částicemi dispergované fáze a prostředím, které je kolem částic, existuje hranice – fázové rozhraní. Částice heterogenní soustavy je možné pozorovat přímo. Velké částice se pozorují pomocí optického mikroskopu a malé částice pomocí elektronového mikroskopu.

Jestliže disperzní soustava o dvou složkách obsahuje jen jednu fázi, tvoří jedna složka disperzní fázi a druhá složka disperzní prostředí, pak se jedná o soustavu stejnorodou (homogenní). Složka disperzní fáze je ve složce tvořící disperzní prostředí rozptýlena v tak malých částicích jako jsou atomy, molekuly a ionty, že se zde nemůže jednat o nějaké hranici mezi těmito částicemi a disperzním prostředím. Jednofázová homogenní dvousložková soustava může vzniknout, když se rozpustí sůl ve vodě. Každá složka je sama o sobě chemicky jednotnou látkou. Jednofázové systémy jsou opticky stejnorodé, rozptýlenou složku v nich nelze opticky rozlišit.<sup>2</sup>

#### 2.1.1. Klasifikace disperzních systémů

Disperzní systémy lze třídit z různých hledisek: podle tvaru dispergovaných částic, podle jejich velikosti a podle skupenství disperzního podílu a disperzního prostředí.

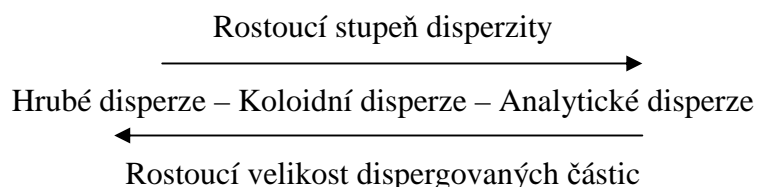
Podle tvaru částic lze dělit disperzní systémy na korpuskulárně, laminárně a fibrilárně disperzní. Korpuskulárně disperzní systémy mají izometrické disperzní částice, tj. takové částice, jejichž rozměry jsou ve všech směrech přibližně stejné. Laminárně disperzní systémy mají dispergované částice ve tvaru destiček nebo lamel (např. suspenze grafitu). Fibrilárně disperzní systémy mají dispergované částice značně protažené v jednom ze tří směrů, proto mají tvar tyčinek nebo vláken. Obsahuje-li soustava částice stejného tvaru, nazýváme ji homodisperzní. Soustavy s částicemi různých tvarů označujeme jako heterodisperzní.

Částice disperzního podílu mohou být různě velké. Velikost částic bývá charakterizována stupněm disperzity, což je převrácená hodnota velikosti částic. Je-li tedy disperzní podíl rozptýlen jemněji, má vyšší stupeň disperzity. Soustavy, které obsahují stejně



velké částice disperzní fáze, se nazývají monodisperzní. Obsahuje-li soustava částice různé velikosti, pak se nazývá polydisperzní.

Podle stupně disperzity, resp. velikosti dispergovaných částic, dělíme disperzní soustavy do tří skupin: hrubé, koloidní a analytické disperze.



Přehled základních vlastností disperzních soustav, ovlivněných stupněm disperzity uvádí následující tabulka (Tab. č. 1).

<b>Analytické disperze</b> $d < 10^{-9}$ m	<b>Koloidní disperze</b> $10^{-9} < d < 10^{-6}$ m	<b>Hrubé disperze</b> mikro $10^{-6} < d < 10^{-5}$ m makro $d > 10^{-5}$ m
<ul style="list-style-type: none"> <li>- jednotná stavba a velikost</li> <li>- částice nejsou viditelné ani v elektronovém mikroskopu</li> <li>- procházejí filtračním papírem i membránami</li> <li>- vykonávají intenzivní tepelný pohyb</li> <li>- rychle difundují</li> <li>- nesedimentují</li> <li>- vyvolávají velký osmotický tlak</li> <li>- jsou stálé</li> <li>- vždy homogenní</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- systém obvykle polydisperzní</li> <li>- viditelné v ultramikroskopu nebo elektronovém mikroskopu</li> <li>- procházejí filtračním papírem, ale ne některými membránami</li> <li>- pomalu difundují</li> <li>- sedimentují pomalu</li> <li>- vyvolávají malý osmotický tlak</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- systém silně polydisperzní</li> <li>- viditelné pouhým okem nebo v mikroskopu</li> <li>- neprochází papírem ani membránami</li> <li>- vykonávají velmi slabý tepelný pohyb</li> <li>- nedifundují, sedimentují rychle</li> <li>- nevyvolávají osmotický tlak</li> <li>- jsou nestálé</li> <li>- jsou vždy heterogenní</li> </ul>

Tabulka č. 1.: Klasifikace disperzních soustav podle velikosti dispergovaných částic. Symbol  $d$  znamená velikost částic v metrech.<sup>3</sup>

Podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí je možné vzájemnou kombinací vytvořit v případě koloidních a hrubých disperzí osm skupin, protože disperze g/g představuje vždy homogenní soustavu.<sup>2</sup> V případě nepřilíš koncentrovaných disperzních systémů rozhoduje o celkovém skupenství disperzní prostředí. V koncentrovaných

disperzních systémech rozhodují o skupenství současně disperzní prostředí i disperzní fáze. Koloidní disperze s oddělenými, volně pohyblivými částicemi se nazývají soly. Předpona aero- označuje soly s plynným disperzním prostředím předpona lyo- označuje soly s kapalným disperzním prostředím.

Rozdělení disperzních systémů podle skupenství disperzního podílu a disperzního prostředí je uvedeno v následující tabulce (Tab č. 2).

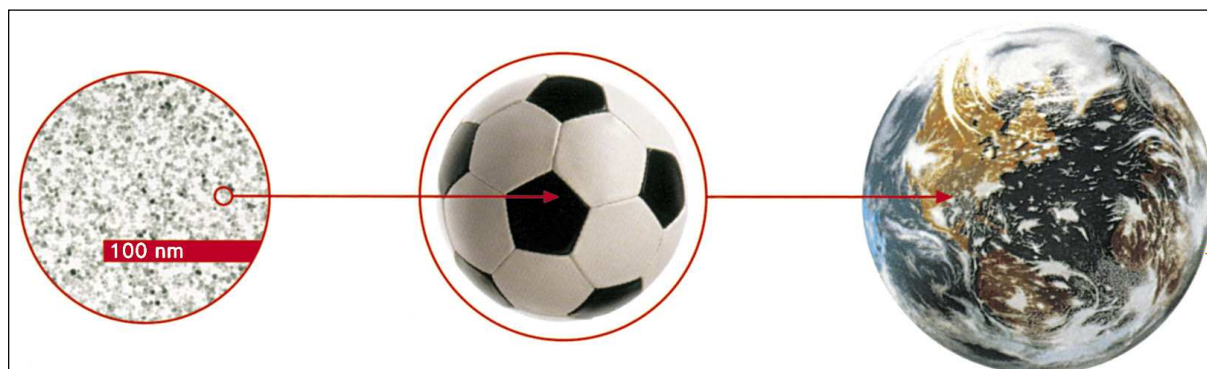
<i>Disperzní prostředí</i>	<b>Disperzní podíl</b>	<b>Disperze hrubé</b>	<b>Disperze koloidní</b>	<b>Disperze analytické</b>
plynné	plynný	-	-	směsi plynů
	kapalný	děšť, mlha	aerosoly	páry kapaliny v plynu
	pevný	prach, dým	aerosoly	páry tuhé látky v plynu
kapalné	plynný	bubliny, pěny	pěny	roztoky plynů v kapalinách
	kapalný	emulze	lyosoly	směsi mísitelných kapalin
	pevný	suspenze	lyosoly	pravé roztoky tuhých látek
pevné	plynný	tuhé pěny, bubliny plynů v pevných látkách	tuhé pěny	plyny rozpuštěné v pevných látkách
	kapalný	pevné látky s uzavřenými kapičkami	tuhé pěny	krystalická voda
	pevný	tuhé směsi	tuhé soly	tuhé roztoky, směsné krystaly

Tabulka č. 2.: Klasifikace disperzních systémů podle skupenství disperzního podílu a disperzního prostředí.<sup>4</sup>

### 2.1.2. Nanočástice a nanomateriály

V oblasti nanotechnologie je částice definována jako malý objekt, který se v rámci svých vlastností a pohybu chová jako samostatná jednotka. Částice se dělí podle velikosti v průměru na jemné, které mají velikost částic od 100 nm do 2 500 nm, a ultrajemné, které mají velikost částic od 1 nm do 100 nm. Ultrajemné částice se nazývají *nanočástice*.<sup>5</sup> Svět v rozměru nanometrů je velmi malý. Jak je zřejmé z obrázku (obr. 1), je poměr velikosti fotbalového

míče ke struktuře o rozměru 100 nm přibližně stejný jako poměr velikosti zrníčky k rozměru kopacího míče.<sup>6</sup>



Obr. 1.: Porovnání velikosti fotbalového míče se strukturou o rozměru 100 nm. (Prnka 2004)

U tak malých částic, kterými nanočástice jsou, se začínají objevovat vlastnosti, které u téže chemické fáze, ale makroskopických rozměrů, nepozorujeme. Tyto vlastnosti souvisí zejména s ohromným specifickým povrchem, který významně ovlivňuje především adsorpční schopnosti nanomateriálů a současně jejich katalytickou aktivitu. Jako typický příklad mohou sloužit nanočástice stříbra (nanosilver), jejichž vysoká antibakteriální aktivita byla využita v řadě výrobků od dezinfekčních prostředků přes antibakteriální textilie až po zápach a bakterie odstraňující adsorpční vložky do chladniček.

Ačkoliv velikost většiny molekul spadá do výše uvedeného rozmezí pro velikosti nanočástic, za nanočástice se nepovažují. S nanočásticemi souvisí další pojmy, kterými jsou nanoklastry, nanoprášky a nanokrystaly. *Nanoklastry* mají alespoň jeden ze svých rozměrů v rozmezí 1 až 10 nm a úzký pás distribuce. *Nanoprášky* jsou aglomeráty jemných částic, nanočástic nebo nanoklastrů. Monokrystaly velké 1 nm se často označují jako *nanokrystaly*.<sup>5</sup>

Stavebními jednotkami nanomateriálů jsou nanočástice s definovanými rozměry, tvarem, atomovou strukturou, mezifázovým rozhraním, homogenním/heterogenním složením a chemickým složením. Rozměry jsou limitovány v oblasti od molekul k pevným částicím menším než 100 nm. Tyto stavební jednotky jsou uspořádané v makroskopických multi-klastrových materiálech s velmi různorodým topologickým pořádkem. Chemicky identické částice mohou být těsně uspořádány a kompaktně za vzniku hranic zrn. Částice mohou být oddělené nebo spojené koalescencí (spojování částic ve větší celky) a mohou vytvářet nanodrátky, nanotrubičky, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy nebo vrstvy. Stavební jednotky a jejich topologie mohou sloužit pro vytváření rozměrnějších materiálů vhodných pro technické aplikace.<sup>7</sup>

### 2.1.2.1. Nanotechnologie a příklady jejich využití

Nanotechnologie se řadí k jednomu z nejčastěji diskutovaných technologiím současnosti. Jako nanotechnologie se obecně označuje vědní obor výzkumu a vývoje, který se zabývá cíleným vytvářením a využíváním struktury a vlastností nanočástic o velikosti 1 až 100 nm tj. přibližně desítitisícina tloušťky lidského vlasu. Konstruktivními prvky nanotechnologie jsou molekuly a dokonce i samotné atomy. Tato vysoce moderní a převratná technologie se zabývá studiem a použitím těchto materiálů ve všech odvětvích lidské činnosti. Nanotechnologie je skupina technologií (technologie v pevném stavu, biotechnologie, chemické technologie aj.), které jsou konvertovány do nanorozměrů. Nedílnou součástí těchto technologií je i konstrukce zařízení, pro zkoumání a analýzu v rozměrech blízcím se světu atomů (AFM mikroskopy, tunelování mikroskopy).<sup>(8,9)</sup>

Využití nanotechnologií a nanomateriálů je velmi rozsáhlé, již v současnosti nalézají uplatnění v mnoha oblastech běžného života jako je *elektronika* (paměťová média, spintronika, bioelektronika, kvantová elektronika), *zdravotnictví* (cílená doprava léčiv, umělé klouby, chlopně, náhrada tkání, desinfekční roztoky nové generace, analyzátoři, ochranné roušky), *strojírenství* (supertvrdé povrchy s nízkým třením, samočisticí nepoškrabatelné laky, obráběcí nástroje), *stavebnictví* (nové izolační materiály, samočisticí fasádní nátěry, antiadhezní obklady), *chemický průmysl* (nanotrubice, nanokompozity, selektivní katalýza, aerogely), *textilní průmysl* (nemačkávé, hydrofobní a nešpinící se tkaniny), *elektrotechnický průmysl* (vysokokapacitní záznamová média, fotomateriály, palivové články), *optický průmysl* (optické filtry, fotonické krystaly a fotonická vlákna, integrovaná optika), *automobilový průmysl* (nesmáčivé povrchy, filtry čelních skel), *kosmický průmysl* (katalyzátory, odolné povrchy satelitů), *vojenský průmysl* (nanosenzory, konstrukční prvky raketoplánů) a v neposlední řadě také *životní prostředí* (odstraňování nečistot, biodegradace, značkování potravin).<sup>8</sup>

### 2.1.3. Koloidní disperze

Koloidní disperze (koloidně disperzní soustavy, koloidní soustavy) jsou systémy obsahující disperzní částice, jejichž průměrná velikost leží v rozmezí hodnot  $10^{-9}$  -  $10^{-6}$ . Koloidní disperze jsou významné díky svým fyzikálně chemickým vlastnostem, které způsobují jejich specifické chování. Specifické chování souvisí hlavně s velkou plochou fázového rozhraní, která vzniká mezi disperzní fází a disperzním prostředím. S klesající

velikostí částic se plocha fázového rozhraní zvětšuje, neboli s klesající velikostí částic roste podíl povrchových molekul, které se stýkají s disperzním prostředím oproti počtu molekul uvnitř dispergovaných částic. Specifické chování koloidních částic tedy vyplývá z jejich malých rozměrů, resp. z jejich velice rozměrné plochy fázového rozhraní, kde se uplatňují povrchové jevy, např. adsorpce.<sup>(1,2)</sup> Optické, kinetické a další vlastnosti koloidních disperzí budou popsány v následujících kapitolách této práce.

### 2.1.3.1. Klasifikace koloidních disperzí

Stejně jako disperzní soustavy lze i koloidní soustavy třídit do několika skupin podle různých hledisek. Je-li klasifikačním kritériem skupenský stav disperzní fáze a disperzního prostředí, rozdělují se koloidní disperze do osmi skupin,<sup>2</sup> které jsou vypsány v tabulce uvedené již dříve (viz. kap.2.1.1, Tab. č. 2).

Z hlediska této práce tvoří nejzajímavější skupinu systém, ve kterém disperzní prostředí tvoří kapalina a disperzní fázi pevná látka. Takovéto systémy se obecně nazývají lyosoly. Lyosoly lze dále dělit podle vlastností fázového rozhraní do tří skupin koloidních soustav:

1. *Soustavy lyofobní* jsou soustavy s ostře vymezeným fázovým rozhraním. Většinou je tvoří anorganické látky, nevznikají samovolně a bez dodatečné stabilizace jsou termodynamicky nestálé. Tvoří-li disperzní prostředí voda, označují se tyto soustavy jako *hydrofobní*, tvoří-li ho organická kapalina, označují se jako *organosoly*.<sup>2</sup> Nejznámější příklady lyofobních koloidních soustav jsou hydrosoly vzácných kovů (Au, Pt, Ag), nekovů (S, Se) a hydratovaných oxidů (Fe, Al, Si), které tvoří přechod k soustavám lyofilním.<sup>1</sup>

2. *Soustavy lyofilní* mají fázové rozhraní rozprostřeno do větších šířek. Většinou jsou tvořeny vysokomolekulárními látkami, vznikají samovolným rozpouštěním a jsou termodynamicky stabilní, proto se jim říká *koloidní roztoky*. Pokud je disperzní prostředí tvořeno vodou, označují se jako *hydrofilní koloidní soustavy*.

3. *Asociativní koloidní soustavy* vznikají spojováním molekul povrchově aktivních látek v útvary koloidní velikosti. Tyto koloidy nemají pevně definované fázové rozhraní, protože dochází k neustálé výměně molekul povrchově aktivní látky (PAL) mezi koloidní částicí a disperzním prostředím.

Zvláštním případem koloidních soustav, které mají schopnost přecházet z kapalné formy do pevného stavu, se nazývají *gely*. Tvořit gely mohou některé lyofobní a celá řada

lyofilních koloidů, jejichž částice mají za určitých podmínek schopnost spojovat se a vytvářet pevné trojrozměrné síťové struktury.<sup>2</sup> Příkladem může být agarový gel, želatinový gel, škrobový gel atd.

### **2.1.3.2. Vlastnosti koloidních disperzí**

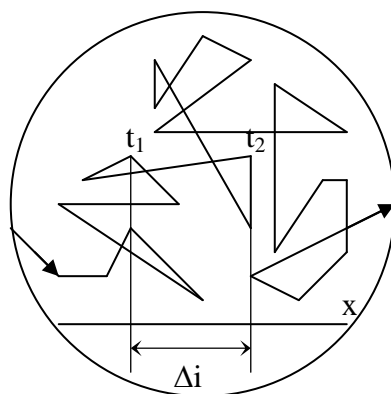
Vlastnosti koloidních soustav lze rozdělit do čtyř oblastí: kinetické, reologické (mechanické), optické a elektrické. Kinetické vlastnosti zahrnují Brownův pohyb, difúzi, osmotický tlak, sedimentaci a dialýzu. Mechanickou vlastností je viskozita. Absorpce a rozptyl záření patří mezi optické vlastnosti. Elektrická dvojvrstva a pohyb částic v elektrickém poli náleží do elektrických vlastností.

#### **2.1.3.2.1. Kinetické vlastnosti koloidních soustav**

Mají-li částice disperzního podílu dostatečně malou velikost, zapojují se do tepelného pohybu. Tímto dochází ke vzniku specifického chování, které nelze pozorovat u disperzí analytických (nenachází se zde fáze, na které bychom mohli tyto vlastnosti sledovat) ani u hrubých disperzí (částice mají příliš velkou hmotnost, kvůli které se nemohou do tepelného pohybu zapojit). Těchto vlastností se dá využít ke studiu koloidních systémů, především pak k určení stupně disperzity a k rozdělení částic do velikostních tříd.

##### 2.1.3.2.1.1. Brownův pohyb

Do koloidních částic narážejí vlivem tepelného pohybu molekuly disperzního prostředí a tyto nárazy mají za následek pohyb částic, který se nazývá *Brownův pohyb*. Tento pohyb je tím intenzivnější, čím jsou částice menší a čím je vyšší teplota.<sup>2</sup> Tento jev byl pojmenován po svém objeviteli Robertu Brownovi, který pod mikroskopem pozoroval částičky rostlinného pylu, rozptýlené ve vodě a zjistil, že vykonávají ustavičný zcela nepředvídatelný pohyb. Brownův pohyb se skládá z rychlých krátkých posuvů, vibrací a rotací, jeho směr se velmi rychle mění bez jakékoliv předvídatelnosti. Částice se pohybují různými směry po velmi složité dráze (obr. 2).<sup>1</sup>



Obr. 2: Schématické znázornění Brownova pohybu.  $\Delta i$  je posuv částice ve směru osy x. (Bartovská 2005)

Brownův pohyb se projevuje zejména v difúzi, sedimentaci a má značný vliv na stabilitu koloidních soustav.<sup>2</sup>

#### 2.1.3.2.1.2. Difúze

*Difúze* je projevem Brownova pohybu. Základní hnací silou je rozdíl chemických potenciálů difundující látky, tedy rozdíl koncentrací (koncentrační gradient) v různých částech soustavy. Směr difúze je vždy ve směru koncentračního gradientu, tzn. z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí s nižší koncentrací se snahou vyrovnat koncentraci v celém systému.<sup>2</sup>

#### 2.1.3.2.1.3. Osmóza, osmotický tlak a dialýza

*Osmóza* je děj, který nastává při vyrovnávání nestejných koncentrací roztoků, stýkajících se přes polopropustnou (semipermeabilní) membránu. Přes tuto membránu pronikají pouze molekuly rozpouštědla, protože částice větších rozměrů neprojdou jejími póry. Snaha po vyrovnání koncentrací mezi roztokem a čistým rozpouštědlem vede k toku rozpouštědla směrem do koncentrovanějšího roztoku, tedy směrem opačným, než probíhá difúze rozpuštěné látky. Hnací silou tohoto pohybu molekul rozpouštědla je *osmotický tlak*, označovaný řeckým písmenem  $\pi$  a měřeným v pascálech (Pa).<sup>2</sup>

Osmózy se využívá při separaci koloidů od nízkomolekulárních látek. Separční metody založené na principu osmózy se nazývají: *dialýza*, *elektrodialýza*, *ultrafiltrace* a *elektroultrafiltrace*.

*Dialýza* je děj, při kterém se oddělují koloidní částice od molekul rozpuštěné látky v roztoku přes polopropustnou membránu v tzv. dialyzátoru. Koloidní částice difundují pomaleji než molekuly a neprocházejí přes polopropustnou membránu, kterou může být

celofán, pergamenový papír aj. Touto metódou lze koloidní částice čistit od elektrolytu (např. čištění krevního séra).

*Elektrodialýzy* se využívá v případě, je-li odstraňovaná složka elektrolyt. Vložením elektrického pole a jeho působením na dialyzovanou látku se značně urychlí dialyzační proces.

*Ultrafiltrace a elektroultrafiltrace.* Tímto způsobem je možné oddělit disperzní podíl od disperzního prostředí. Při použití vhodných membrán o známé propustnosti je možno tímto postupem rozdělit polydisperzní systém na frakce podle velikosti částic. Aplikace elektrického napětí ultrafiltraci urychlí (elektroultrafiltrace).<sup>1</sup>

#### 2.1.3.2.1.4. Sedimentace

Koloidní částice dostatečně velké hmotnosti se vlivem působení gravitačního pole usazují - sedimentují. Pohyb částic v gravitačním poli závisí na jejich hmotnosti, tvaru, hustotě a závisí také na vlastnostech prostředí. Rychlost sedimentace je nepřímo úměrná viskozitě prostředí, přímo úměrná rozdílu hustot disperzního podílu a disperzního prostředí a čtverci poloměru částice.

Proti usazování částic působí difúze, která je u hrubých disperzí neměřitelná a u analytických disperzí naopak nedochází k měřitelné sedimentaci. U koloidních disperzí mohou být oba pochody vyrovnané a ustaví se sedimentační rovnováha. Sedimentační rovnováhu lze pozorovat jak v gravitačním poli, tak i v odstředivém poli, kde se rovnováha ustavuje mnohem rychleji.<sup>(1, 2)</sup>

#### **2.1.3.2.2. Mechanické vlastnosti koloidních soustav – viskozita**

Při toku kapaliny dochází k přeskupování molekul, kterému ale brání mezimolekulové přitažlivé síly. Jedná se o tzv. vnitřní tření v kapalinách. Tato vlastnost se projevuje brzdícími účinky v tekoucí vodě a odporem, který kapalina klade pohybujícímu se tělesu. Kvantitativně je odpor proti toku kapalin charakterizován veličinou zvanou *viskozita*.<sup>10</sup>

Přítomnost velkých částic disperzní fáze obvykle významně mění viskózní chování kapalného disperzního prostředí. Mimo změny charakteru proudění v kapalině je nejpozorovatelnější změnou růst její viskozity.<sup>2</sup>

#### **2.1.3.2.3. Optické vlastnosti koloidních soustav**

Nauka o optických vlastnostech koloidních systémů je jednou ze základních částí koloidní chemie. Unikátní optické vlastnosti koloidních soustav vyplývají především z faktu,



že rozměr částic dispergovaného podílu je v porovnání s vlnovou délkou viditelného světla menší, nebo nanejvýš velikostně srovnatelný.<sup>11</sup>

Popis optických vlastností koloidních soustav není jednoduchou záležitostí. Při dopadu světelného paprsku na koloidní soustavu dochází totiž současně k *pravé absorpci* a *rozptylu* dopadajícího záření. Podle charakteru disperzní soustavy jako je chemické složení disperzní fáze nebo velikost částic, pak jeden z uvedených jevů převládne nad druhým.<sup>2</sup> Protože jsou optické vlastnosti disperzních soustav výrazně závislé na velikosti částic, dají se s výhodou využít k určování některých charakteristik soustavy. Především k určení přítomnosti, velikosti a koncentrace dispergovaných částic, případně k určení jejich struktury.<sup>11</sup>

#### 2.1.3.2.3.1. Absorpce záření

Při absorpci záření hmotou dochází k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření, což má za následek změnu energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Absorpcí záření se tedy zvyšuje vnitřní energie molekul systému, která se přemění na teplo. Absorpci světla látkou A popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = -\log I/I_0 = \varepsilon cd$$

kde  $I$  je intenzita prošlého záření látkou,  $I_0$  je intenzita dopadajícího světla na látku,  $\varepsilon$  je absorpční koeficient,  $c$  je koncentrace látky a  $d$  je tloušťka vrstvy, kterou paprsek prochází. Lambert-Beerův zákon je však u koloidních soustav komplikován závislostí absorpce záření na velikosti částic disperzní fáze, což lze pozorovat zejména u elektricky vodivých koloidních částic (částice kovů).<sup>2</sup>

#### 2.1.3.2.3.2. Rozptyl záření

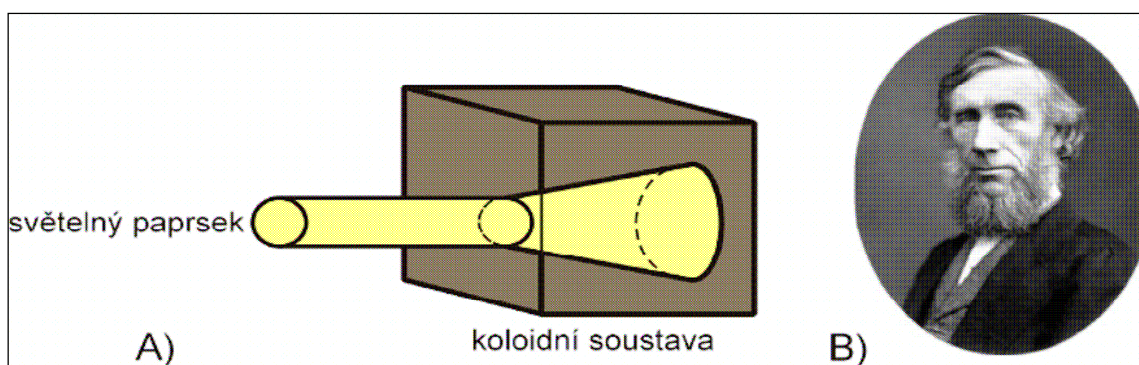
Rozptyl světla je složitý jev, který v sobě zahrnuje podle okolností odraz, lom, ohyb a interferenci světla.

U hrubých disperzí, jejichž částice jsou ve srovnání s vlnovou délkou světla velké, dochází za předpokladu různých indexů lomu disperzních částic a disperzního prostředí k odrazu a lomu světla. Vzhledem k značné nerovnosti povrchů disperzních částic se světelné paprsky odrážejí pod různými úhly, světlo se difúzně rozptyluje a současně se četnými odrazy polarizuje. To se projevuje zákalem, který je pozorovatelný v libovolném směru, i v tenkých vrstvách.

U částic, které mají rozměry srovnatelné s vlnovou délkou světla nebo jsou-li menší – koloidní disperze, je rozptyl světla vysvětlován také jeho ohybem na malých částicích. Se zmenšujícími se rozměry částic klesá podíl světla rozptýleného odrazem a více se uplatňuje

ohyb světla. Difúzní rozptyl světla je u koloidních disperzí vzhledem k menší intenzitě méně nápadný. V tenkých vrstvách jsou v procházejícím světle obvykle čiré a teprve v tlustých vrstvách nebo pozorovaný ze strany proti tmavému pozadí jeví jemný zákal – opaleskují.

Rozptyl světla byl poprvé kvalitativně pozorován v 19. století Johnem Tyndallem, po němž byl efekt rozšiřujícího se paprsku (kužele) procházejícího disperzním prostředím pojmenován (obr. 3).<sup>2</sup> Jev je založen na difúzním rozptylu světla procházejícím opticky heterogenní soustavou, projevující se tím, že dráha paprsku procházejícího disperzí pozorovaná kolmo k jeho směru je viditelná.



Obr. 3.: A) Tyndallův jev a B) John Tyndall. ( Kvítek 2007)

Metodami rozptylu světla se stanovuje koncentrace disperzního podílu v koloidních disperzích. Mohou být využity i při zjišťování molární hmotnosti, tvaru a velikosti. Nahradí-li se klasický zdroj světla (žárovka, výbojka) zdrojem koherentního záření - laserem, dochází v určitých směrech k interferenci rozptýleného záření. Interference pak způsobuje  *zesílení intenzity rozptýleného záření* . Tento efekt je velmi významně ovlivňován difúzním pohybem částice, který způsobuje kolísání intenzity rozptýleného záření v čase okolo průměrné hodnoty – jedná se o tzv.  *dynamický rozptyl světla* . Z časového průběhu kolísání intenzity rozptýleného záření lze měřit rychlost pohybu částice prostředím a z ní pak stanovit rozměr částice, která záření rozptyluje. Na principu dynamického rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering) pracuje celá řada přístrojů, kterými lze stanovit velikost distribuce koloidních částic.<sup>2</sup>

#### 2.1.3.2.3.3. Zabarvení koloidních disperzí

Koloidní disperze jsou velmi často zbarvené. Jejich zbarvení může být intenzivní, díky kterému lze stanovit nepatrné množství koloidně dispergovaných částic.

Příčiny zbarvení koloidního systému bývají složité, protože barvu koloidního systému kromě podstaty disperzní fáze a disperzního prostředí ovlivňuje další řada faktorů (stupeň

disperzity částic, jejich tvar a struktura), které působí na rozptyl a absorpci záření. Kromě těchto uvedených faktorů může zbarvení záviset na způsobu přípravy solu a na podmínkách pozorování soustavy buď v procházejícím, nebo v odraženém světle.<sup>12</sup>

### **2.1.3.3. Stabilita koloidních částic**

Jak už bylo uvedeno v textu dříve (viz. kap. 2.1.3.1.), lyofilní koloidní systémy jsou mnohem stabilnější než lyofobní. Dokonce mohou vznikat samy bez dodání energie. Lyofobní koloidy jsou nestálé z důvodu termodynamické nerovnováhy způsobené přebytkem energie. Tento přebytek je spojen jednak se značnou plochou fázového rozhraní disperzní fáze a disperzního prostředí, a jednak s vysokými hodnotami mezifázového napětí. Přebytek povrchové energie vede k procesům, které tento přebytek eliminují. Především se snižuje stupeň disperzity, což způsobuje destrukci koloidní fáze a vede ke vzniku makroskopické fáze, tzv. agregátu. Rychlost destrukce, resp. stabilita koloidních disperzí je tedy závislá na povaze a složení disperzní fáze a disperzního prostředí, na stupni disperzity a koncentraci disperzní fáze.<sup>11</sup>

Možnost, jak stabilizovat koloidní částice, je použití ochranných koloidů (polymery, želatina). Tyto látky na povrchu částice vytvoří dostatečně velkou adsorpční vrstvu, která zabraňuje agregaci částic. Jedná se o stérickou stabilizaci.<sup>2</sup>

### **2.1.3.4. Význam koloidních soustav**

Koloidní systémy i děje na fázových rozhraních mají ohromný význam pro lidskou činnost. Je téměř nemožné vyjmenovat všechny oblasti ať technologické, biologické, nebo fyziologické, které s těmito jevy souvisejí. Jejich rozmanitost lze dokázat uvedením několika příkladů.

Potraviny – máslo, sýry, jogurty a jiné mléčné produkty, chleba, pečivo, pivo jsou příklady výrobků, které jsou buď přímo svou povahou koloidní, nebo se na jejich vzniku koloidní pochody podílejí. Stejně je tomu v případě barev a barviv, papíru, farmaceutických a kosmetických preparátů mnoha druhů či chemikálií používaných v zemědělství a zahradnictví. Velmi významnou roli má koloidní chemie při výrobě různých keramických výrobků od drahého porcelánu, přes nové velmi pevné keramické materiály, používané v raketové technice nebo v lékařství na různé protézy (např. keramické kloubní náhrady, zubní protézy aj.) až po obyčejné cihly. Pochody používané při těžbě minerálů a ropy, při

úpravě vody a různých biotechnologiích jsou rovněž koloidní povahy. Velký technologický význam má heterogenní katalýza.

Metod koloidní chemie se často používá i ke studiu řady biologických systémů. Například tokové vlastnosti krve a jiných tělních tekutin je možné nejlépe studovat, případně upravovat, jestliže se na ně dívá jako na koloidní disperze. Dokonce byla připravena vodná emulze, vhodná jako dočasná náhrada krve, která se nekazí při skladování, je kompatibilní se všemi krevními skupinami a není nebezpečí, že bude kontaminována (AIDS, žloutenka). Kloubní mazy vděčí za vynikající vlastnosti své koloidní povaze. Moderní koloidní mikrokapsule, používané v lékařství, dovolují řízené podávání léčiv a v některých případech dokonce cílenou farmakoterapii určitých orgánů.

Koloidní chemie má důležitou úlohu také při řešení ekologických problémů. Mnohá znečištění jsou způsobena přítomností koloidních podílů a k jejich odstranění z ovzduší nebo vodních toků je tedy třeba použít speciálních koloidních metod.<sup>1</sup>

V souvislosti s rostoucím vývojem nanotechnologií se zvyšuje také využití koloidních soustav kovů, které mají jedinečné fyzikálně-chemické vlastnosti. Zejména kovové koloidy našly široké uplatnění v mnoha odvětvích chemického průmyslu, např. jako katalyzátory, biosenzory a chemické senzory, dále také v elektronickém průmyslu a v elektrooptických zařízeních.

## **2.2. Metody přípravy nanočástic vybraných oxidů a hydroxidů kovů**

V minulosti a i v současné době spousta vědeckých týmů zkoumá a snaží se vyvíjet různé způsoby přípravy nanočástic oxidů kovů s ohledem na jejich aplikace a další využití. Ve všech vyvíjených nanotechnologických aplikacích hraje významnou roli především velikost používaných částic, jejich morfologie, stav povrchu z hlediska fyzikálního (např. elektrický náboj) a chemického (modifikace povrchu), stabilita atd. Proto pro každý požadovaný oxid, resp. hydroxid kovu existuje řada způsobů přípravy jako je například hydrolyza, hydrotermální metody, mikroemulzní metody, syntéza laserem nebo pyrolýzou par a další. V textu níže je uvedeno několik zajímavých příprav nanočástic, resp. koloidních částic těch oxidů kovů, kterými se práce zabývá dále v experimentální části.

### 2.2.1. Příprava nanočástic a koloidních částic oxihydroxidu železitého

Jedná se o syntézu kulovitých částic oxihydroxidu železitého získaných homogenním srážením vodného roztoku síranu železnatého močovinou. Jednoduchý  $\text{FeO}(\text{OH})$  byl připraven následujícím postupem. Odvážené množství síranu železnatého bylo rozpuštěno ve 4 litrech destilované vody s 10 ml 98% kyseliny sírové a přidala se močovina. Výsledný silně kyselý roztok byl zahříván tak, že bodu varu dosáhl až po 1 hodině zahřívání. Pak se roztok za stálého míchání zahříval po dobu 6 hodin, kdy dosáhl hodnoty pH 7,0 a zmizel zápach amoniaku. Vzniklá sraženina byla oddělena od matečného louhu filtrací. Částice byly promyty destilovanou vodou a vysušeny za laboratorní teploty během několika hodin. Získané částice goethitu jsou porézní a mají velký povrch. XRD analýza ukázala, že velikost částic je 4-6 nm.<sup>13</sup>

Příprava koloidních částic oxihydroxidu železitého je založená na tvorbě částic  $\text{FeO}(\text{OH})$  během řízené hydrolýzy vodného roztoku chloridu železitého. 0,1 M vodný roztok chloridu železitého byl připraven za pokojové teploty za minimální hydrolýzy. Koloidní částice vznikaly v roztoku  $\text{FeCl}_3$  a postupně dozrávaly za konstantní teploty 60-80°C během různé doby. Jiný způsob přípravy koloidních částic goethitu vychází z roztoku chloridu železitého, který obsahuje močovinu. 0,025 M roztok  $\text{FeCl}_3$  byl přidán k 3 g močoviny a tento roztok se nechal zrát při teplotách 60°C, 70°C a 80°C. Teplota, při které částice zrají, má vliv na fyzikální vlastnosti vytvořených částic.<sup>14</sup>

### 2.2.2. Příprava nanočástic oxidu železnato-železitého

Výchozí roztok se připravil smícháním 0,15 M  $\text{FeCl}_2$  (50 ml, 0,0075 M) s 0,30 M  $\text{FeCl}_3$  (50 ml, 0,015 M). Po ozáření směsi laserem se rychle přidal za pokojové teploty 0,060 M roztok  $\text{NH}_4\text{OH}$  do směsi a vznikly černé nanočástice. Tyto černé nanočástice byly třikrát promyty destilovanou vodou a velikost částic a tvar byly prozkoumány transmisním elektronovým mikroskopem (TEM). Zjistilo se, že částice mají kulatý tvar a velikost je okolo 15 nm. Mokré nanočástice byly vysušeny při 80°C ve vakuové peci. Charakteristická krystalická struktura a magnetické vlastnosti byly prověřeny XRD analýzou a metodou SQUID.<sup>15</sup>

Další příprava také vychází z roztoků železnaté a železité soli. Roztok byl připraven smícháním 0,15 M roztoku  $\text{FeCl}_2$  (30 ml, 0,0075 M) s 0,30 M  $\text{FeCl}_3$  (30 ml, 0,015 M) pro syntézu monodisperzních nanočástic magnetitu. Pak se do roztoku přidala kyselina olejová v molárním poměru  $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{povrchově aktivní činidlo}]$  v rozmezí 95 až 133. 1,2 M roztok tetramethylamonného hydroxidu (TMAOH) (60 ml, 0,072 M) byl rychle přidán a získaná

černá sraženina magnetitu byla třikrát promyta na promývače. Průměrná velikost částic a polydisperzita byla zjištěna metodou dynamického rozptylu na DLS přístroji. Hodnota velikosti částic se pohybovala okolo 2-9 nm.<sup>16</sup>

### 2.2.3. Příprava nanočástic oxidu měďného

Ultrajemné a monodisperzní částice oxidu měďného s průměrnou velikostí částice v rozmezí 1-10 nm byly připraveny chemickým postupem ve dvou krocích. Nejprve proběhla redukce solí kovů hydridem sodným v rozpouštědle tetrahydrofuranu a poté následovala oxidace částic kovu v kyslíkovo-dusíkové atmosféře. Chlorid měďný nebo octan měďný (2,56 g, 0,01 M) a hydrid sodný nebo hydrid lithný (1,55g, 0,04 M) byly smíchány v 30 ml tetrahydrofuranu THF v argonové atmosféře. 10 ml suspenze butylalkoholu (1,48 g, 0,02 M v THF) bylo pomalu přidáno do reakční směsi při 63°C. Roztok téměř okamžitě zčerná, vyvíjí se vodík a měďná sůl se zredukuje na měď. V druhé fázi přípravy se měď oxiduje na oxid měďný vstříknutím 330 ml O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plynu. Konečný produkt se skládá z nanočástic Cu<sub>2</sub>O dispergovaných v organickém rozpouštědle.<sup>17</sup>

### 2.2.4. Příprava nanočástic oxidu měďnatého

Do baňky s kulatým dnem a s varnými skleněnými kuličkami bylo připraveno 250 ml 0,2 M ethanolickeho roztoku CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, 250 ml 0,4 M ethanolickeho roztoku NaOH a 5 g PEGu. Takto připravená směs byla vložena do upravené mikrovlnné trouby pod zpětný chladič na 10 minut. Po ochlazení na pokojovou teplotu se sraženina dekantovala. Tmavě hnědá sraženina byla odstředěna a promyta postupně 300 ml horké vody (60-65°C), 100 ml ethanolu a 100 ml acetonu. Nakonec byl produkt vysušen při pokojové teplotě. Takto připravené nanočástice CuO mají velký povrch a průměrnou velikost 12-18 nm, proto se na nich zkoumá adsorpce As<sup>3+</sup> a As<sup>5+</sup> iontů.<sup>18</sup>

Jiný způsob přípravy nanočástic CuO využívá srážecí metodu a pyrolýzu. 50 ml vodného roztoku uhličitanu amonného (0,3 M) bylo přidáno k 300 ml vodného roztoku octanu měďnatého (0,05 M). Vzniklá sraženina byla odstředěna a několikrát promyta destilovanou vodou a ethanolem, aby se odstranily zbytky rozpouštědla. Sraženina byla vysušena při 60°C na vzduchu. Prekurzor byl pak zahřán na teplotu 250°C v dusíkové atmosféře za vzniku nanočástic CuO o velikosti 9 nm, na 300°C na vzduchu (velikost nanočástic je 13 nm) a na 350°C na vzduchu (velikost nanočástic je 16 nm).<sup>19</sup>

### 2.2.5. Příprava nanočástic oxidu zinečnatého a oxidu kobaltnatého

Touto metodou lze připravit jak nanočástice oxidu zinečnatého, tak nanočástice oxidu kobaltnatého. Výchozí látky, kterými jsou soli  $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Zn, Co}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, SO}_4, \text{CH}_3\text{CO}_2$ ), byly rozpuštěny v 250 ml diethylenglykolu (DEG) nebo etylenglykolu (EG) s koncentrací kovů 0,05 – 0,06 M. Reakční směs pak byla zahřána za stálého míchání na stabilní teplotu varu polymeru. Voda může být přidána do směsi po rozpuštění soli. Vznikají nanočástice ZnO, resp. CoO.<sup>20</sup>

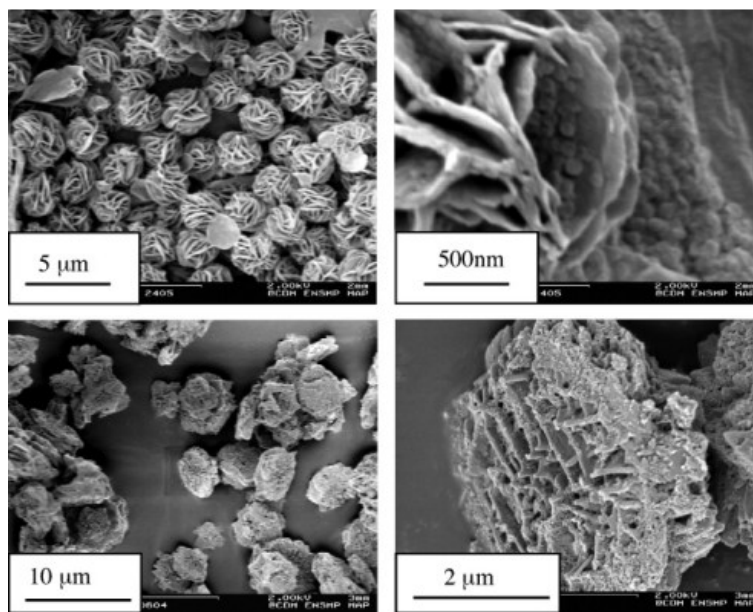
Tato metoda přípravy nanočástic ZnO se skládá ze dvou jednoduchých kroků. V prvním kroku přípravy bylo 1,1 g dihydrátu octanu zinečnatého rozpuštěno v 50 ml horkého etanolu za atmosférického tlaku. Získaný roztok octanu zinečnatého byl ochlazen na teplotu 25°C nebo 35°C. Ochlazením nastalo vysrážení bílého bezvodého octanu zinečnatého. V druhém kroku přípravy bylo 0,2 g hydroxidu lithného rozpuštěno v 50 ml horkého etanolu a vzniklý roztok byl ochlazen. Poté byl roztok Li(OH) za stálého míchání po kapkách přidáván do studeného roztoku octanu zinečnatého. Po přidání přibližně 1/3 objemu připraveného roztoku Li(OH) se reakční směs stávala transparentní, což bylo způsobeno postupnou přeměnou octanu zinečnatého na nanočástice ZnO.<sup>21</sup>

Metoda přípravy nanočástic CoO prováděná ekologicky přijatelným způsobem je založena na drcení chemických komponent. 4,486 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a 2,000 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  byly nejdříve každý zvlášť drceny po dobu 5 minut. Poté se smíchaly dohromady a po 15 minutách dalšího drcení byl produkt několikrát promyt destilovanou vodou, aby se odstranily nezreagované komponenty. Nakonec byl produkt vysušen v sušičce při teplotě 60°C po dobu 5 hodin. Získaný produkt byl dále použit na přípravu nanočástic CoO. 0,2 g připraveného prekurzoru bylo smícháno s 0,8 g NaCl a 3 ml nonylfenyletheru (9) (NP-9) v třecí misce. Směs byla třena 5 minut a smíchaný vzorek byl žíhán v žíhacím kelímku při 850°C po dobu 2 hodin. Vyžíhaný vzorek byl ochlazen na pokojovou teplotu a promyt několikrát destilovanou vodou, aby se odstranily zbytky NaCl. Vzorek byl vysušen v sušičce při teplotě 80°C po dobu 5 hodin. 80% vzniklých nanočástic CoO má velikost částic v rozmezí 8 až 16 nm.<sup>21</sup>

### 2.2.6. Příprava nanočástic hydroxidu nikelnatého a hydroxidu kobaltnatého

Zde syntéza nanočástic hydroxidů nikelnatého a kobaltnatého se provádí řízenou srážecí technikou. Srážení je založené na vzniku komplexu s amoniakem a na templátové syntéze. 1,2 M vodný roztok amoniaku byl pomalu přidán do 0,05 M roztoku didodecylsíranu nikelnatého  $\text{Ni}(\text{DS})_2$ , resp. didodecylsíranu kobaltnatého  $\text{Co}(\text{DS})_2$  při 25°C a reaktor s reakční

směsí byl zahříván na 60°C na 23 hodin. V případě niklu reakce probíhá v normální atmosféře a v případě kobaltu reakce probíhá v argonové atmosféře. Vznikající částice Ni(OH)<sub>2</sub> o velikosti pod 1 mikrometr mají tvar válečku a částice Co(OH)<sub>2</sub> také o velikosti pod 1 mikrometr se formují do „kytickek“ (obr.4).<sup>22</sup>



Obr. 4.: SEM snímek částic hydroxidu kobaltnatého. ( Coudun 2007)

## 2.3. Metody přípravy koloidních disperzí

K přípravě koloidních disperzí se používají v zásadě dva způsoby metod přípravy. Prvním z nich je dispergování, při kterém z již existujícího hrubě disperzního podílu se pomocí mechanických nebo fyzikálně-chemických postupů připravují částice koloidních rozměrů, které se rozptýlí se v daném disperzním prostředí. Druhý způsob přípravy je agregace nebo kondenzace, při níž naopak vznikají z pravých roztoků nebo par vhodným zásahem částice disperzní fáze koloidních rozměrů. Stupeň disperzity se tedy zmenšuje.

### 2.3.1. Dispergační metody přípravy

Dispergační metody se rozdělují do několika skupin podle použitého postupu. Rozeznáváme především mechanické rozmělnování, rozmělnování ultrazvukem a peptizaci.



*Mechanické rozměňování* – Aby mohlo dojít k rozpadu hmoty, je nutné překonat kohezní síly, tedy dodat práci. Rozměňováním se vytváří systém o větším povrchu. V laboratorním měřítku se může získat dostatečné množství částic koloidních rozměrů intenzivním roztíráním některých látek v achátové třecí misce (grafit, křemík). Roztírání po ovlhčení vodou je obvykle účinnější než roztírání za sucha. V technickém měřítku se provádí mechanické rozměňování pomocí koloidních mlýnů. V koloidních mlýnech nastává rozměňování materiálu buď třením, nebo nárazem obvykle v přítomnosti disperzního prostředí (tzv. mletí na mokro). Méně často se používá koloidních mlýnů na suché mletí.<sup>3</sup>

*Rozměňování ultrazvukem* – Používá se u málo pevných látek. Ultrazvuk s frekvencí nad 20 000 Hz vyvolává v látce periodické stlačování a expanzi. Vzniklý vysoký tlak způsobuje trhliny, které mají za následek rozpad částic na koloidní rozměry.

*Peptizací* – Touto metodou lze převést sraženinu vzniklou koagulací zpět do koloidní formy. Často postačuje promývání sraženiny vodou, což odstraní elektrolyty, které způsobují koagulaci. Někdy je ale nutné přidat peptizátor. Peptizátor je látka, která se adsorbuje na povrchu částic a stabilizuje koloidní soustavu.<sup>2</sup>

### **2.3.2. Kondenzační metody přípravy**

Při použití kondenzačních metod se obvykle vychází z pravého roztoku, z něhož vhodným způsobem lze vyloučit novou fázi. Musí se volit vhodné podmínky, aby došlo k vyloučení této fáze ve formě koloidně disperzních částic a aby byla zajištěna stabilizace vzniklé disperze.

Novou fázi z pravého roztoku je možné vyloučit snížením rozpustnosti složky, která má tvořit disperzní fázi. Toho se docílí přidáním kapaliny, která je sice dobře mísitelná s rozpouštědlem, ale současně špatně rozpouští látku, která se má vyloučit. Snížení rozpustnosti lze také dosáhnout ochlazením roztoku, ale takto připravené koloidní disperze jsou obvykle nestálé.

Dalším způsobem přípravy je chemická přeměna složky roztoku na jinou, která je v daném disperzním prostředí nerozpustná. Proto se využívá chemických reakcí, jako jsou redukce, oxidace, podvojný rozklad nebo hydrolýza. Například hydratované oxidy a hydroxidy železa se snadno připravují hydrolýzou jejich solí, kdy průběh hydrolýzy se usnadňuje zahřátím, velkým zředěním nebo úpravou pH prostředí.<sup>3</sup>

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. Použité chemikálie

K přípravám disperzních systémů oxidů a hydroxidů kovů byly použity tyto chemikálie:

- hexahydrát chloridu železitého –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (p. a., Scharlab S.L.)
- močovina –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (p. a., Lach-Ner)
- želatina (p. a., Loba Feinchemie)
- polyvinylpyrrolidon – PVP (p. a., Sigma-Aldrich)
- hydroxid sodný –  $\text{NaOH}$  (p. a., Lach-Ner)
- heptahydrát síranu železnatého –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (p. a., Lachema)
- 26% vodný roztok amoniaku –  $\text{NH}_3$  (aq.) (p. a., Mikrochem)
- monohydrát kyseliny citronové –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (p. a., Lach-Ner)
- tetrahydrát chloridu železnatého –  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich)
- chlorid železitý –  $\text{FeCl}_3$  (p. a., Sigma-Aldrich)
- 45% vodný roztok polyakrylátu sodného (Sigma-Aldrich)
- pentahydrát síranu měďnatého –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (p. a., Penta)
- tetrahydridoboritan sodný –  $\text{NaBH}_4$  (p. a., Sigma-Aldrich)
- vinan draselno-sodný -  $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (p. a., Lach-Ner)
- glukosa –  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (99,5%, Sigma-Aldrich)
- dihydrát chloridu měďnatého –  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (p. a., Lach-Ner)
- heptahydrát síranu zinečnatého –  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (p. a., Lach-Ner)
- hexahydrát dusičnanu kobaltnatého –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (p. a., Penta)
- hexahydrát chloridu nikelnatého –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (p. a., Lachema)

Na přípravu všech roztoků byla použita demineralizovaná voda o vodivosti  $3,4 \mu\text{S}$ , připravená na zařízení Aqual 29.

#### 3.2. Použité přístroje a zařízení

Velikost a distribuce velikosti připravených nanočástic a částic koloidních disperzí oxidů a hydroxidů kovů byla sledována pomocí přístroje Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS). Současně byla měřena absorbance vzorků na spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena

Německo). K jednotlivým přípravám byly využity tyto přístroje a zařízení: magnetické míchadlo Heidolph Mr Hei-Mix S (Heidolph, Německo) a magnetické míchadlo Heidolph Mr 3001 K s ohřevem (Heidolph, Německo), které zajistily rovnoměrné rozptýlení částic připravovaných oxidů, resp. hydroxidů kovů, dále byly použity váhy (AND, Japonsko), které sloužily k přesnému navážení navážek, a vaříč Eta 21 nová linie (ČR), který byl využit na ohřev reakčních směsí.

### 3.3. Výsledky a diskuse

Návody k chemickým pokusům z koloidní chemie jsou určeny studentům na středních školách, a proto tomu ve většině případech odpovídá náročnost pokusů na provedení, chemikálie a pomůcky. Jednotlivé pokusy byly vytvářeny tak, aby se mohly realizovat ve středoškolské laboratoři s použitím zde dostupných chemikálií a pomůcek, a aby je bylo možné zvládnout během doby určené chemickému praktiku.

Jednotlivé chemické pokusy příprav oxidů a hydroxidů kovů jsou uspořádány do těchto pěti oblastí:

- oxihydroxid železitý – goethit; oxid železnato-železitý - magnetit
- oxid měďný; oxid a hydroxid měďnatý
- hydroxid zinečnatý
- oxid kobaltnatý
- hydroxid nikelnatý.

Pro každý oxid, resp. hydroxid kovu jsou vytvořeny přípravy alespoň dvou disperzních systémů např. nanočástice v disperzi a koloidní disperze nebo koloidní disperze a hrubá disperze.

Na začátku každé oblasti jsou velice stručně uvedeny základní informace o daném oxidu, resp. hydroxidu kovu. Dále jsou popsány postupy k jednotlivým přípravám, které by studenti měli provádět samostatně. Bezprostředně na každou přípravu navazuje část pozorování, kde je stručně popsán děj v disperzním systému, a kde je uvedeno, co lze během pokusu pozorovat. U příprav nanočástic a koloidů oxidů, resp. hydroxidů kovů jsou uvedeny naměřená data (velikost částic a polydisperzita) a grafy absorpčních spekter, která dokládají, že se skutečně jedná o nanosystémy nebo koloidní systémy. Každý pokus je doplněn fotografiemi připravených disperzních systémů. V závěru každého pokusu je metodická poznámka, která obsahuje doporučení pro úspěšný průběh pokusu a upozornění týkající se

bezpečnosti práce. Je třeba poznamenat, že v každém experimentu se připravují disperze obsahující těžké kovy, proto po skončení experimentu se tyto připravené disperze nesmí vylévat do běžného odpadu, ale do zvláštního barelu, který je určený na odpady obsahující těžké kovy.

### **3.3.1. Oxihydroxid železitý a oxid železnato-železitý**

#### **3.3.1.1. $\alpha$ modifikace oxihydroxidu železitého (goethitu)**

Oxihydroxid železitý je načervenalé hnědá objemná gelovitá sraženina vzniklá působením hydroxidů na vodné roztoky železitých solí.<sup>23</sup> Goethit je velmi důležitá železná ruda. V přírodě se nachází jako typický produkt zóny zvětrávání.<sup>24</sup>

#### **3.3.1.1.1. Příprava koloidu $\alpha$ modifikace oxihydroxidu železitého (goethitu) bez stabilizátoru**

##### Pomůcky a chemikálie:

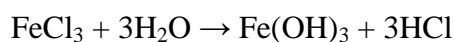
váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml, pipeta, skleněná tyčinka, vaříč, teploměr, kyveta, laserové ukazovátko, skleněná pipeta (10 ml), balónek, destilovaná voda, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, močovina.

##### Postup:

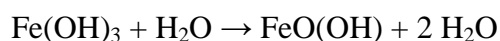
Do 33 ml destilované vody v kádince se nasype 89,20 mg FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O a po rozpuštění se tak získá 0,01M roztok FeCl<sub>3</sub>. Do roztoku se přidá 197,52 mg močoviny. Směs se nechá zahřívát 5 minut při 90°C.

##### Chemická rovnice:

Nejdříve vzniká koloidní disperze hydroxidu železitého hydrolyzou chloridu železitého ve vodě:



a následně dojde k přeměně na goethit ( $\alpha$  FeO(OH)):



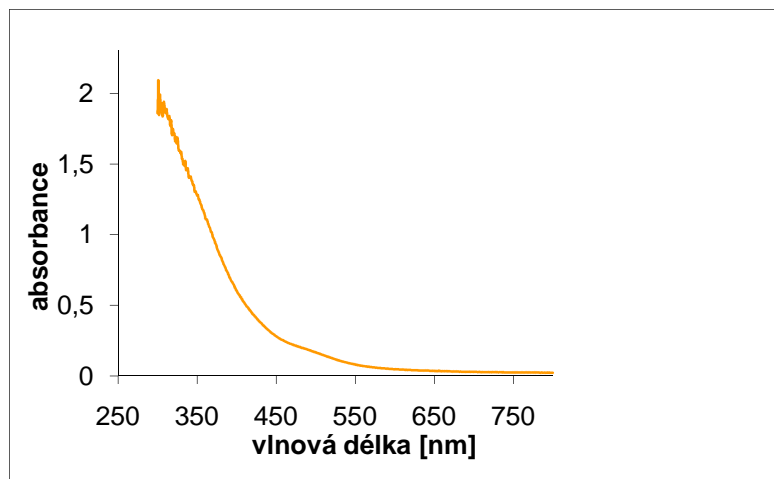
##### Pozorování:

Při zahřívání lze pozorovat vznik oranžového zákalu, který způsobují koloidní částice hydroxidu železitého. Během reakce dochází k barevné změně ze žluté přes oranžovou na konečné rezavé až červenohnědé zabarvení prozrazující přítomnost goethitu (obr. 5). O přítomnosti koloidních částic resp. nanočástic goethitu se lze přesvědčit pomocí laserového

ukazovátka, jehož světelný paprsek rozptýlený na koloidních částicích goethitu se zobrazí jako Tyndallův světelný kužel (obr. 6).

Měření:

Na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamického rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic FeO(OH) – cca 98,3 nm a polydisperzita částic FeO(OH) – 0,293.



Graf č. 1.: Absorpční spektrum koloidní disperze goethitu připravené reakcí hexahydrátu chloridu železitého s močovinou. Disperzní systém absorbuje převážně v UV oblasti a ve viditelné oblasti téměř neabsorbuje.



Obr. 5.: Koloidní disperze goethitu.



Obr. 6.: Demonstrace Tyndallova jevu v koloidní disperzi goethitu.

Metodické poznámky:

- Zkouška stabilizace koloidní disperze goethitu: studenti si mohou na připravené koloidní disperzi vyzkoušet její míru stability. K této disperzi se postupně za stálého míchání přidává 18 ml 0,033 M roztoku NaOH a nechá krátce povařit. Dochází k agregaci částic a tedy ke vzniku hrubé disperze goethitu.

- Jelikož koloidní roztok goethitu má červenohnědou barvu, je pro lepší viditelnost světelného kužele v roztoku doporučováno použití laserového ukazovátka se zeleným paprskem.
- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.

### 3.3.1.1.2. Příprava koloidu $\alpha$ modifikace oxihydroxidu železitého (goethitu) s želatinou

#### Pomůcky a chemikálie:

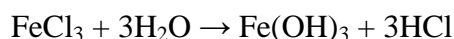
váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml, pipeta, skleněná tyčinka, vaříč, teploměr, kyveta, laserové ukazovátko, skleněná pipeta (10 ml), balónek, destilovaná voda,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , močovina, želatina.

#### Postup:

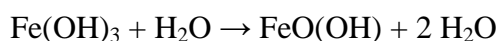
Do 33 ml destilované vody v kádince se nasype 89,20 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,01M roztok  $\text{FeCl}_3$ . Do roztoku se přidá 100 mg želatiny a nechá se chvíli stát, aby mohla želatina nabobtnat. Poté se roztok železité soli s želatinou zahřeje do rozpuštění želatiny a následně se přidá 197,52 mg močoviny. Směs se dále zahřívá 5 minut při 90°C.

#### Chemická rovnice:

Nejdříve vzniká koloidní disperze hydroxidu železitého hydrolyzou chloridu železitého ve vodě:



a následně dojde k přeměně na goethit ( $\alpha$   $\text{FeO}(\text{OH})$ ):



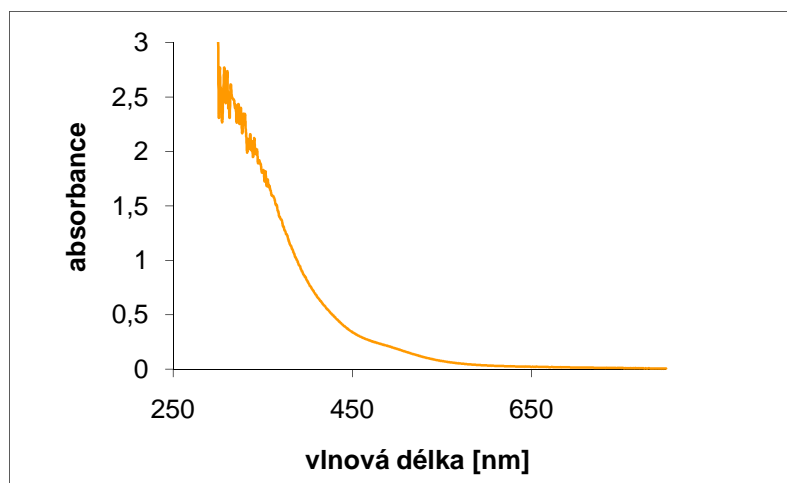
#### Pozorování:

Při zahřívání pozorujeme vznik oranžového zákalu, který způsobují koloidní částice hydroxidu železitého. Během reakce dochází k barevné změně ze žluté přes oranžové na konečné rezavočervené zabarvení prozrazující přítomnost goethitu (obr. 7). O přítomnosti koloidních částic goethitu se lze přesvědčit pomocí laserového ukazovátka, jehož světelný paprsek rozptýlený na koloidních částicích goethitu se zobrazí jako Tyndallův světelný kužel (obr. 8).

#### Měření:

Na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic  $\text{FeO}(\text{OH})$  – cca 229,9 nm a polydisperzita částic  $\text{FeO}(\text{OH})$  – 0,361. Vyšší hodnoty velikosti částic goethitu získaných v této přípravě ve srovnání s předchozí přípravou goethitu je způsobeno použitou

želatinou, která jako přírodní polymer na sebe v roztoku váže několik koloidních částic, a tento fakt se projevuje vyššími hodnotami velikosti částic připraveného goethitu.



Graf č. 2.: Absorpční spektrum koloidní disperze goethitu připravené reakcí hexahydrátu chloridu železitého s močovinou v přítomnosti želatiny. Disperzní systém absorbuje převážně v UV oblasti a ve viditelné oblasti téměř neabsorbuje.



Obr. 7.: Koloidní disperze goethitu.



Obr. 8.: Demonstrace Tyndallova jevu v koloidní disperzi goethitu.

#### Metodické poznámky:

- Zkouška stabilizace koloidní disperze goethitu: studenti si mohou na připravené koloidní disperzi vyzkoušet její míru stability. K této disperzi se postupně za stálého míchání přidává 30 ml 0,033 M roztoku NaOH a nechá krátce povařit. Dochází k agregaci částic a tedy ke vzniku hrubé disperze goethitu. Je nutné poznamenat, že k agregaci koloidní disperze goethitu bez stabilizátoru stačí přidat 18 ml roztoku NaOH, jak je uvedeno v předchozí přípravě. Kdežto v této přípravě, kde želatina působí jako stabilizátor, je potřeba přidat až 30 ml roztoku NaOH.

- Jelikož koloidní roztok goethitu má červenohnědou barvu, je pro lepší viditelnost světelného kužele v roztoku doporučováno použití laserového ukazovátka se zeleným paprskem.
- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.

### 3.3.1.1.3. Příprava nanočástic $\alpha$ modifikace oxihydroxidu železitého (goethitu) s polyvinylpyrrolidonem

#### Pomůcky a chemikálie:

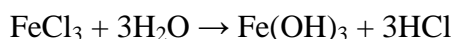
váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml, pipeta, skleněná tyčinka, vaříč, teploměr, kyveta, laserové ukazovátka, skleněná pipeta (10 ml), balónek, destilovaná voda,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , močovina, polyvinylpyrrolidon PVP ( $M = 10\,000$ ).

#### Postup:

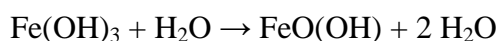
Do 33 ml destilované vody v kádince se nasype 89,20 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,01M roztok  $\text{FeCl}_3$ . Do roztoku se přidá 100 mg PVP a 197,52 mg močoviny. Směs se nechá zahřívát 5 minut při 90°C.

#### Chemická rovnice:

Nejdříve vzniká koloidní disperze hydroxidu železitého hydrolyzou chloridu železitého ve vodě:



a následně dojde k přeměně na goethit ( $\alpha$   $\text{FeO}(\text{OH})$ ):



#### Pozorování:

Při zahřívání pozorujeme vznik oranžového zákalu, který způsobují nanočástice hydroxidu železitého. Působením močoviny nastává patrná barevná změna reakční směsi na oranžovočervenou, což dokazuje přeměnu na nanočástice goethitu (obr. 9).

I když nanočástice nejsou viditelné okem, lze je prokázat paprskem světla laserového ukazovátka, který namíříme na roztok s nanočásticemi goethitu, a můžeme tak pozorovat světelný Tyndallův kužel způsobený rozptylem světla na těchto nanočásticích. (obr. 10).

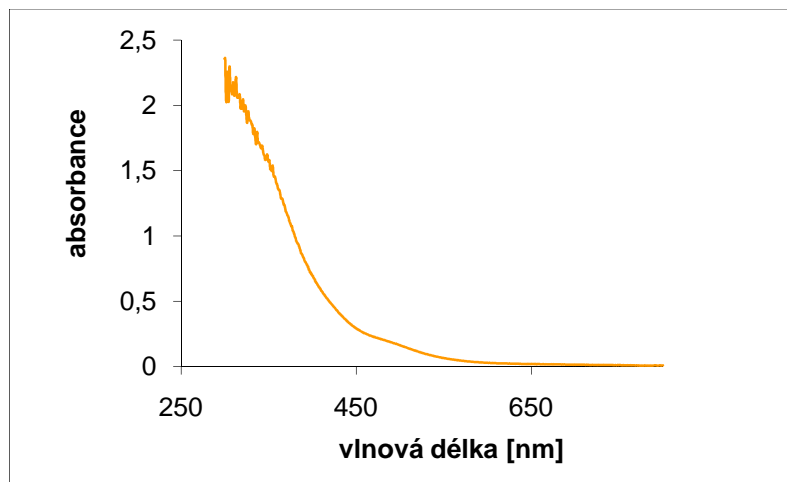
#### Poznámka:

Polyvinylpyrrolidon PVP, jako syntetický polymer, se přidává do reakční směsi z důvodu stabilizace nanočástic  $\text{FeO}(\text{OH})$ .



### Měření:

Na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic FeO(OH) – cca 70,9 nm a polydisperzita částic FeO(OH) – 0,255.



Graf č. 3.: Absorpční spektrum nanočástic goethitu připravené reakcí hexahydrátu chloridu železitého s močovinou v přítomnosti PVP. Disperzní systém absorbuje převážně v UV oblasti a ve viditelné oblasti téměř neabsorbuje.



Obr. 9.: Disperze s nanočásticemi goethitu.



Obr. 10.: Demonstrace Tyndallova jevu v disperzi s nanočásticemi goethitu.

### Metodické poznámky:

- Zkouška stabilizace nanočástic goethitu: studenti si mohou na připravených nanočásticích vyzkoušet jejich míru stability. K této disperzi se postupně za stálého míchání přidává 25 ml 0,033 M roztoku NaOH a nechá krátce povařit. Dochází k agregaci částic a tedy ke vzniku hrubé disperze goethitu. Je nutné poznamenat, že k agregaci koloidní disperze goethitu bez stabilizátoru stačí přidat 18 ml 0,033 M

roztoku NaOH (viz. příprava 3.3.1.1.1.). Kdežto v přípravě, kde želatina působí jako stabilizátor, je potřeba přidat až 30 ml 0,033 M roztoku NaOH (viz. příprava 3.3.1.1.2). V této přípravě, kde jako stabilizátor působí PVP, je potřeba přidat 25 ml 0,033 M roztoku NaOH. Z přidaných objemů roztoků NaOH nutných na vysrážení goethitu lze porovnat stabilitu tří připravených disperzních systémů. Nejstabilnější je disperze goethitu s želatinou, méně stabilní je disperze s PVP a disperze bez stabilizátoru je nejméně stabilní.

- Polyvinylpyrrolidon PVP, jako syntetický polymer, se přidává do reakční směsi z důvodu stabilizace nanočástic FeO(OH). Tato chemikálie bude pro některé středoškolské laboratoře hůře dostupná.
- Jelikož koloidní roztok goethitu má červenohnědou barvu, je pro lepší viditelnost světelného kužele v roztoku doporučováno použití laserového ukazovátka se zeleným paprskem.
- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.

#### **3.3.1.1.4. Příprava hrubé disperze $\alpha$ modifikace oxihydroxidu železitého (goethitu)**

##### Pomůcky a chemikálie:

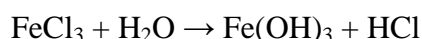
váženka, lžička, 2 kádinky o objemu 100 ml a 50 ml, pipeta, skleněná tyčinka, vaříč, teploměr, destilovaná voda, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, hydroxid sodný.

##### Postup:

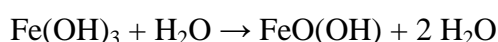
Do 33 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 89,20 mg FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O a po rozpuštění se tak získá 0,01M roztok FeCl<sub>3</sub>. Roztok se zahřeje a za stálého míchání přilije roztok NaOH (39,6 mg NaOH rozpustit v 30 ml destilované vody). Reakční směs se dále nechá zahřívát po dobu 5 minut při 90°C.

##### Chemická rovnice:

Nejdříve před přidávkem hydroxidu sodného vzniká koloidní disperze hydroxidu železitého hydrolyzou chloridu železitého ve vodě:



a následně po přidávku hydroxidu sodného dojde k vysrážení goethitu ( $\alpha$  FeO(OH)):



##### Pozorování:

Při zahřívání pozorujeme vznik oranžového zákalu, který způsobují koloidní částice hydroxidu železitého. Po přidání hydroxidu sodného nastává patrná barevná změna reakční

směsi na rezavočervenou a směs v kádince se rychle zakaluje, což lze vysvětlit shlukujícími částicemi goethitu (obr. 11). Po chvíli vaření se vytváří hrubá disperze goethitu, která postupně sedimentuje (obr. 12).



Obr. 11.: Situace po přidavku NaOH.



Obr. 12.: Postupně sedimentující hrubá disperze goethitu.

#### Metodická ponámka:

- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

#### **3.3.1.2. Oxid železnato-železitý (magnetit)**

Smíšený oxid železnato-železitý, chemickým vzorcem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ ), je sloučenina železa a kyslíku. Laboratorně lze připravit z oxidu železitého i železnatého žíháním.<sup>25</sup> V přírodě se vyskytuje jako krychlový minerál magnetit, který je černě zbarven. Český název je magnetovec. Tato ruda železa je nejstarší známou látkou s magnetickými vlastnostmi.<sup>26</sup> Tento oxid železa si zanechává magnetické vlastnosti i v podobě hrubé disperze v roztoku nebo v podobě koloidu, o čemž se dá přesvědčit použitím magnetu, za kterým se částice v roztoku výrazně pohybují. Magnetit má složité elektrické vlastnosti a jeho poměrně vysoká vodivost je připisována přechodu elektronu z  $\text{Fe}^{\text{II}}$  na  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .<sup>4</sup>

### 3.3.1.2.1. Příprava koloidu oxidu železnato-železitého (magnetitu) I

#### Pomůcky a chemikálie:

váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml a 2 kádinky o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, elektromagnetická míchačka s vaříčem, míchadélko, teploměr, magnet, kyveta, laserové ukazovátko, destilovaná voda,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 25 % roztok  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 1 % roztok kyseliny citronové.

#### Postup:

Nejdříve se připraví roztok solí dvojmocného a trojmocného železa a 1 % roztok kyseliny citronové (100 mg pevné kyseliny citronové rozpustit v 9,9 ml destilované vody). Do kádinky (100 ml) s 30 ml destilované vody se nasype 560 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Do takto připraveného roztoku síranu železnatého se přidá 1080 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Kádinka s roztokem se postaví na elektromagnetickou míchačku a začne se zahřívát na  $80^\circ\text{C}$ .<sup>27</sup> Ve chvíli, kdy roztok dosáhne  $80^\circ\text{C}$ , se za stálého míchání o vysokých otáčkách přidá 10 ml 25 % roztoku  $\text{NH}_4\text{OH}$  a poté ihned 1 % roztok kyseliny citronové.

#### Chemická rovnice:



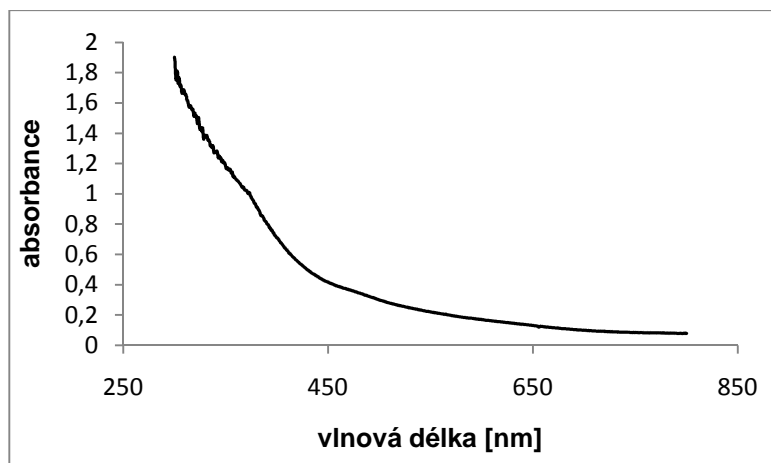
#### Pozorování:

Ve chvíli přidání roztoku hydroxidu amonného se původní žlutooranžové zbarvení roztoku změní na černé zbarvení prozrazující vznik magnetitu. Po přiložení magnetu ke stěně kádinky je možné pozorovat pohyb částic magnetitu za magnetem (obr. 13), a tím se potvrzují magnetické vlastnosti připravené látky. Pohyb částic za magnetem je také patrný u naředěného roztoku v kyvetě. Tmavé zbarvení sraženiny a její interakce s magnetem nasvědčuje tomu, že se jedná o magnetit.

#### Poznámka:

Kyselina citronová se přidává z důvodu stabilizace částic magnetitu. Je potřeba ihned po přidávku roztoku hydroxidu amonného přidat kyselinu citronovou, abychom získali co nejmenší velikosti částic magnetitu.

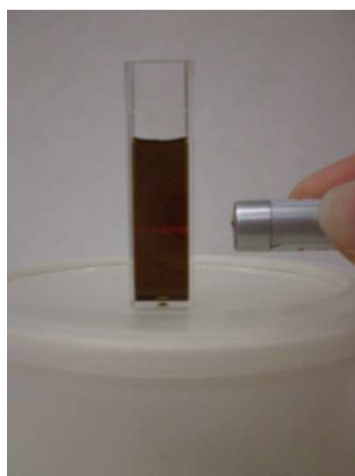
Měření: na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – cca 122,9 nm a polydiperzita částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 0,271.



Graf č. 4.: Absorpční spektrum koloidní disperze magnetitu připravené reakcí heptahydrátu síranu železnatého a hexahydrátu chloridu železitého s 26% roztokem amoniaku v přítomnosti kyseliny citronové. Disperzní systém magnetitu absorbuje hlavně v UV oblasti a ve viditelné části spektra má stálou nenulovou absorpci, proto se magnetit jeví jako černý.



Obr. 13.: Pohyb koloidních částic magnetitu za magnetem.



Obr. 14.: Demonstrace Tyndalova jevu v naředěné koloidní disperzi magnetitu.

#### Metodické poznámky:

- Kyselina citronová se přidává z důvodu stabilizace částic magnetitu. Je potřeba ihned po přidavku roztoku hydroxidu amonného přidat kyselinu citronovou, abychom získali co nejmenší velikosti částic magnetitu.
- Při zjišťování magnetických vlastností vzniklé sraženiny je potřeba silného magnetu, který dostatečně přitahuje částice v roztoku.
- Jelikož vzniklá koloidní disperze magnetitu je černá a prakticky neprůhledná, je potřeba pro demonstraci Tyndalova jevu koloidní disperzi dostatečně naředit. Například odebrat 0,1 ml vzorku do kyvety a doplnit destilovanou vodou do 3 ml. Poté lze prokázat přítomnost koloidních částic laserovým ukazovátkem, jehož světelný

paprsek rozptýlený na koloidních částicích magnetitu je možno pozorovat jako Tyndallův světelný kužel (obr. 14).

- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.
- 25 % vodný roztok amoniaku patří mezi látky žíravé, způsobující poleptání; rizikovost podle vět R 34-50; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-36/37/39-45-61. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem. Pokus je potřeba provádět v digestoři.

### 3.3.1.2.2. Příprava koloidu oxidu železnato-železitého (magnetitu) II

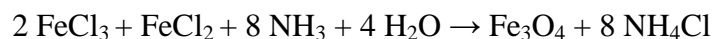
#### Pomůcky a chemikálie:

váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml a 2 kádinky o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, elektromagnetická míchačka s vaříčem, míchadélko, teploměr, magnet, kyveta, laserové ukazovátko, destilovaná voda,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 25 % roztok  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 1 % roztok kyseliny citronové.

#### Postup:

Nejdříve se připraví roztok solí dvojmocného a trojmocného železa a 1 % roztok kyseliny citronové (100 mg pevné kyseliny citronové rozpustit v 9,9 ml destilované vody). Do kádinky (100 ml) s 38 ml destilované vody se nasype 416 mg  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Do takto připraveného roztoku chloridu železnatého se přidá 1044 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Kádinka s roztokem se postaví na elektromagnetickou míchačku a začne zahřívat na  $80^\circ\text{C}$ .<sup>27</sup> Ve chvíli, kdy roztok dosáhne  $80^\circ\text{C}$ , se za stálého míchání o vysokých otáčkách přidá 10 ml 25 % roztoku  $\text{NH}_4\text{OH}$  a poté ihned 1 % roztok kyseliny citronové.

#### Chemická rovnice:



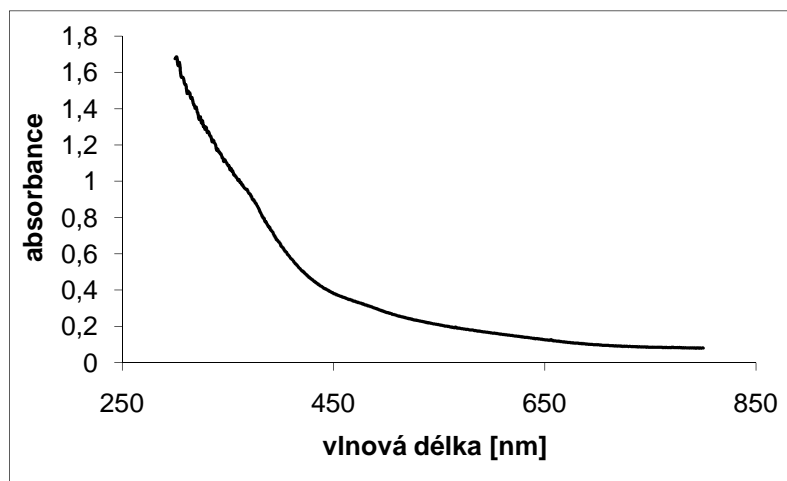
#### Pozorování:

Ve chvíli přidání roztoku hydroxidu amonného se původní žlutooranžové zbarvení roztoku změní na černé zbarvení prozrazující vznik magnetitu. Po přiložení magnetu ke stěně kádinky je možné pozorovat pohyb částic magnetitu za magnetem (obr. 15), a tím se potvrzují magnetické vlastnosti připravené látky. Pohyb částic za magnetem je také patrný u naředěného roztoku v kyvetě. Tmavé zbarvení sraženiny a její interakce s magnetem nasvědčuje tomu, že se jedná o magnetit.

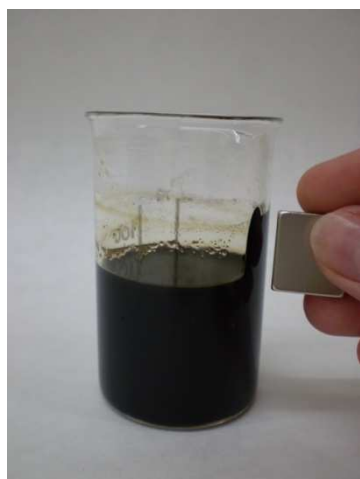
Poznámka:

Kyselina citronová se přidává z důvodu stabilizace částic magnetitu. Je potřeba ihned po přidávku roztoku hydroxidu amonného přidat kyselinu citronovou, abychom získali co nejmenší velikosti částic magnetitu.

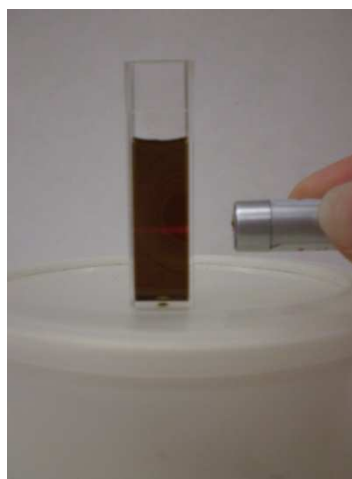
Měření: na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – cca 105,8 nm a polydisperzita částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 0,279.



Graf č. 5.: Absorpční spektrum koloidní disperze magnetitu připravené reakcí tetrahydrátu chloridu železnatého a hexahydrátu chloridu železitého s 26% roztokem amoniaku v přítomnosti kyseliny citronové. Disperzní systém magnetitu absorbuje hlavně v UV oblasti a ve viditelné části spektra má stálou nenulovou absorpci, proto se magnetit jeví jako černý.



Obr. 15.: Pohyb koloidních částic magnetitu za magnetem.



Obr. 16.: Demonstrace Tyndalova jevu v naředěné koloidní disperzi magnetitu.

### Metodické poznámky:

- Tato varianta pokusu přípravy koloidní disperze magnetitu umožňuje získat částice menší velikosti ve srovnání s předcházející přípravou. Tento fakt je zřejmě způsoben tím, že se jako výchozí železnatá sůl pro přípravu magnetitu používá tetrahydrát chloridu železnatého, kdežto v předchozí přípravě se používá zelená skalice.
- Kyselina citronová se přidává z důvodu stabilizace částic magnetitu. Je potřeba ihned po přidávku roztoku hydroxidu amonného přidat kyselinu citronovou, abychom získali co nejmenší velikosti částic.
- Při zjišťování magnetických vlastností vzniklé sraženiny je potřeba silného magnetu, který dostatečně přitahuje částice v roztoku.
- Jelikož vzniklá koloidní disperze magnetitu je černá a prakticky neprůhledná, je potřeba pro demonstraci Tyndalova jevu koloidní disperzi dostatečně naředit. Například odebrat 0,1 ml vzorku do kyvety a doplnit destilovanou vodou do 3 ml. Poté lze prokázat přítomnost koloidních částic laserovým ukazovátkem, jehož světelný paprsek rozptýlený na koloidních částicích magnetitu je možno pozorovat jako Tyndallův světelný kužel (obr. 16).
- Při ověřování Tyndalova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.
- 25 % vodný roztok amoniaku patří mezi látky žíravé, způsobující poleptání; rizikovost podle vět R 34-50; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-36/37/39-45-61. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem. Pokus je potřeba provádět v digestoři.

### **3.3.1.2.3. Příprava hrubé disperze oxidu železnato-železitého (magnetitu)**

#### Pomůcky a chemikálie:

váženka, lžička, 2 kádinky o objemu 50 ml a kádinka o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, destilovaná voda, bezvodý  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , hydroxid sodný, magnet.

#### Postup:

Nejdříve se připraví roztoky solí dvojmocného a trojmocného železa. Do 12 ml destilované vody v kádince (50 ml) se nasype 19,5 mg  $\text{FeCl}_3$  a po rozpuštění se tak získá 0,01M roztok  $\text{FeCl}_3$ . Do druhé kádinky (50 ml) s 6 ml destilované vody se nasype 11,93 mg  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,01 M roztok. Poté se oba roztoky slíjí dohromady a rychle se přidá za stálého míchání 0,625 M roztok NaOH (25 mg NaOH rozpustit v 1 ml destilované vody).



Chemická rovnice:



Pozorování:

Po přidání hydroxidu sodného se ihned vytvoří *jemná sraženina černé barvy* (obr. 17). Po přiložení magnetu ke dnu kádinky je možné pozorovat pohyb částic sraženiny ke směru magnetu (obr. 18), a tím se potvrzují magnetické vlastnosti připravené látky. Tmavé zbarvení sraženiny a její interakce s magnetem nasvědčuje tomu, že se jedná o oxid železnato-železitý - magnetit.



Obr. 17.: Jemná černá sraženina magnetitu.



Obr. 18.: Demonstrace magnetických vlastností magnetitu v roztoku.

Metodické poznámky:

- Při zjišťování magnetických vlastností vzniklé hrubé disperze je potřeba silného magnetu, který dostatečně přitahuje hrubou disperzi v roztoku.
- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

**3.3.1.2.4. Příprava hrubé disperze oxidu železnato-železitého (magnetitu) s želatinou**

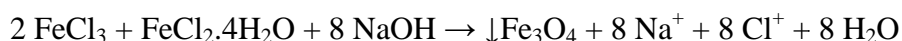
Pomůcky a chemikálie:

váženka, lžička, 2 kádinky o objemu 50 ml a 2 kádinky o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, destilovaná voda, bezvodý  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , hydroxid sodný, 1 % roztok želatiny, magnet.

### Postup:

Nejdříve se připraví roztoky solí dvojmocného a trojmocného železa. Do 12 ml destilované vody v kádince (50 ml) se nasype 19,5 mg FeCl<sub>3</sub> a po rozpuštění se tak získá 0,01M roztok FeCl<sub>3</sub>. Do druhé kádinky (50 ml) s 6 ml destilované vody se nasype 11,93 mg FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O a po rozpuštění se tak získá 0,01 M roztok. Poté se oba roztoky slijí dohromady a přidá se 1 ml 1 % roztoku želatiny. Do takto připravené reakční směsi se rychle přidá za stálého míchání 1,25 M roztok NaOH (50,0 mg NaOH rozpustit v 1 ml destilované vody).

### Chemická rovnice:



### Pozorování:

Po přidání hydroxidu sodného se ihned vytváří *hrubší sraženina tmavohnědé barvy* (obr. 19). Po přiložení magnetu ke dnu kádinky je možné pozorovat pohyb částic sraženiny ke směru magnetu (obr. 20), a tím se potvrzují magnetické vlastnosti připravené látky. Tmavé zbarvení sraženiny a její interakce s magnetem nasvědčuje tomu, že se jedná o oxid železnato-železitý - magnetit.



Obr. 19.: Hrubší tmavohnědá sraženina magnetitu.



Obr. 20.: Demonstrace magnetických vlastností magnetitu v disperzi.

### Metodické poznámky:

- Při zjišťování magnetických vlastností vzniklé hrubé disperze je potřeba silného magnetu, který dostatečně přitahuje hrubou disperzi v roztoku.
- V této přípravě magnetitu je použita želatina, která způsobuje vznik hrubé disperze magnetitu odlišného charakteru v porovnání s předchozím pokusem. Hrubá disperze magnetitu je tmavohnědá a mnohem méně interaguje s přiloženým magnetem.

- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

### **3.3.2. Oxid měďný a oxid a hydroxid měďnatý**

#### **3.3.2.1. Oxid měďný**

Oxid měďný je červená až červenohnědá jemně práškovitá látka, nerozpustná ve vodě.  $\text{Cu}_2\text{O}$  vzniká zahříváním kovové mědi na vzduchu nebo v proudu kyslíku. Nejpohodlněji se připraví redukcí alkalických roztoků měďnatých solí redukujícími cukry.<sup>23</sup> V přírodě se vyskytuje jako nerost kuprit.

##### **3.3.2.1.1. Příprava nanočástic oxidu měďného s tetrahydridoboritanem sodným**

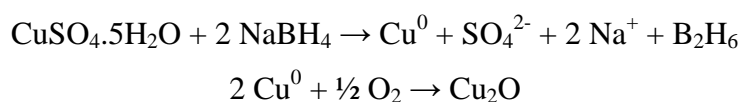
###### Pomůcky a chemikálie:

pipeta, váženka, velká kádinka o objemu 600 ml a kádinka o objemu 100 ml, lžička, elektromagnetická míchačka, míchadélko, skleněná tyčinka, kyveta, laserové ukazovátko, 45 % polyakrylát sodný ( $M = 1\,200$ ),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , tetrahydridoboritan sodný  $\text{NaBH}_4$ , destilovaná voda.

###### Postup:

Nejdříve se do velké kádinky (600 ml) odváží pipetou 80,0 mg polyakrylátu sodného a k tomu se přidá 62,43 mg modré skalice. Tyto dvě látky se společně rozpustí ve 200 ml destilované vody a kádinka s reakční směsí se položí na elektromagnetickou míchačku. Dále se připraví 15 mM roztok tetrahydridoboritanu sodného (28,37 mg  $\text{NaBH}_4$  rozpustit v 50 ml destilované vody) a během pěti minut se tento roztok rychle nalije do reakční směsi na míchačce.<sup>28</sup> V okamžiku vlívání se míchačka zapne na maximální otáčky. Reakční směs se nechá promíchávat po dobu 1 hodiny. Během této doby se postupně mění zbarvení reakční směsi z červené na výsledné žluté. Poté se odebere z připraveného roztoku 3 ml na změření velikosti částic a proměření spekter.

###### Chemická rovnice:

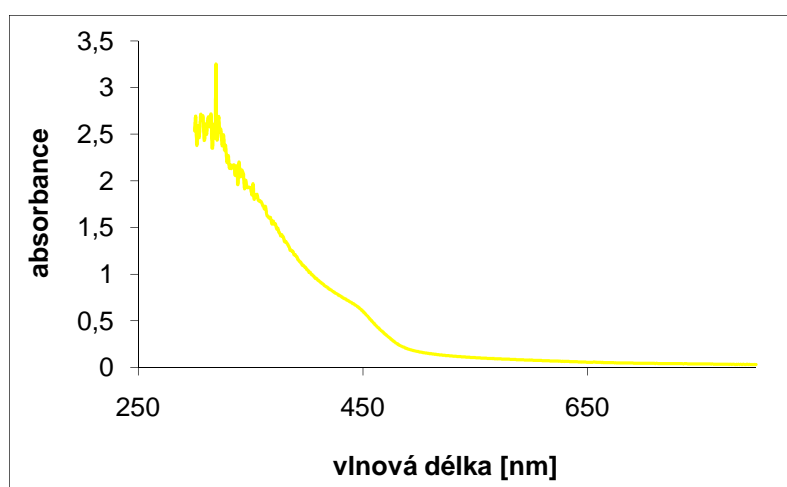


### Pozorování:

Původně modrý roztok (obr. 21) se po vstříknutí tetrahydridoboritanu sodného změnil na červený (obr. 22), což dokazuje přítomnost vzniklých nanočástic mědi. Během míchání na míchačce dochází k řízenému okysličení, tedy oxidaci nanočástic mědi, a vznikají nanočástice oxidu měďného  $\text{Cu}_2\text{O}$  s průměrnou velikostí 18 nm.<sup>28</sup> Výsledné zabarvení disperze s nanočásticemi  $\text{Cu}_2\text{O}$  je žluté (obr. 23).

### Měření:

Na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic  $\text{Cu}_2\text{O}$  – cca 20 nm a polydisperzita částic  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 0,189.



Graf č. 6.: Absorpční spektrum nanočástic  $\text{Cu}_2\text{O}$  připravených reakcí pentahydrátu síranu železnatého s tetrahydridoboritanem sodným v přítomnosti 45% polyakrylátu sodného. Disperzní systém absorbuje převážně v UV oblasti a ve viditelné oblasti téměř neabsorbuje.



Obr. 21.: Stav na začátku pokusu.



Obr. 22.: Stav po vstříknutí  $\text{NaBH}_4$ .



Obr. 23.: Výsledná disperze s nanočásticemi  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### Metodické poznámky:

- Při přípravě výchozího roztoku polyakrylátu sodného s modrou skalicí mohou krystalky modré skalice zůstat nerozpuštěné na dně kádinky, a proto se na chvíli vloží kádinka s roztokem do ultrazvuku.
- Molekulová hmotnost použitého polyakrylátu může být 1 200, 8 000, 15 000. Konečný molární poměr  $\text{NaBH}_4$  a  $\text{Cu}^{2+}$  iontů je 3:1 molární poměr monomerních jednotek použitého polymeru a  $\text{Cu}^{2+}$  iontů je 2:1. Vše je prováděno za laboratorní teploty.<sup>28</sup>

### Poznámka:

Tato příprava nanočástic  $\text{Cu}_2\text{O}$  je příliš náročná na čas, chemikálie i vybavení pro práci ve středoškolské laboratoři. Svou náročností odpovídá spíše pro práci v laboratoři na vysoké škole jako jeden z pokusů laboratorní praxe studentů odborného bakalářského studia chemie.

### **3.3.2.1.2. Příprava nanočástic oxidu měďného pomocí Fehlingova roztoku s glukosou**

#### Pomůcky a chemikálie:

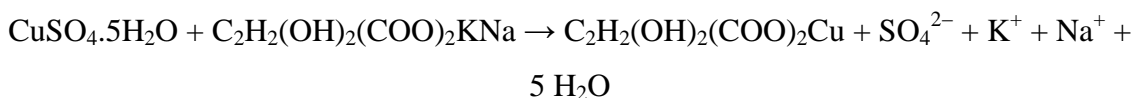
váženka, lžička, 2 kádinky o objemu 50 ml a kádinka o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, vaříč, kyveta, laserové ukazovátka, destilovaná voda,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , vinan draselno-sodný ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), hydroxid sodný, glukosa.

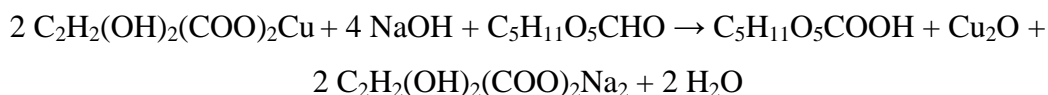
#### Postup:

Do 5 ml destilované vody v kádince (50 ml) se nasype 6,24 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,005 M roztok modré skalice – Fehlingův roztok I. Do druhé kádinky (25 ml) s 5 ml destilované vody se nasype 28,22 mg vinanu draselno-sodného a po rozpuštění se tak získá 0,02 M roztok, do kterého se přidá 20 mg  $\text{NaOH}$  – Fehlingův roztok II. Roztoky Fehling I a II se slíjí dohromady a zahřívají se na vařiči do okamžiku, kdy modré zbarvení reakční směsi přechází do žlutého. Ihned se kádinka s reakční směsí sundá z vařiče a za stálého míchání vlije roztok glukosy (250 mg glukosy ve 25 ml destilované vody).

#### Chemická rovnice:

Síran měďnatý reaguje s vinanem draselno-sodným za tvorby vinanu měďnatého. Zabrání se tak tvorbě sraženiny hydroxidu měďnatého. Vinan měďnatý v alkalickém prostředí reaguje s glukosou za vzniku kyseliny glukonové, oxidu měďného a vinanu sodného.



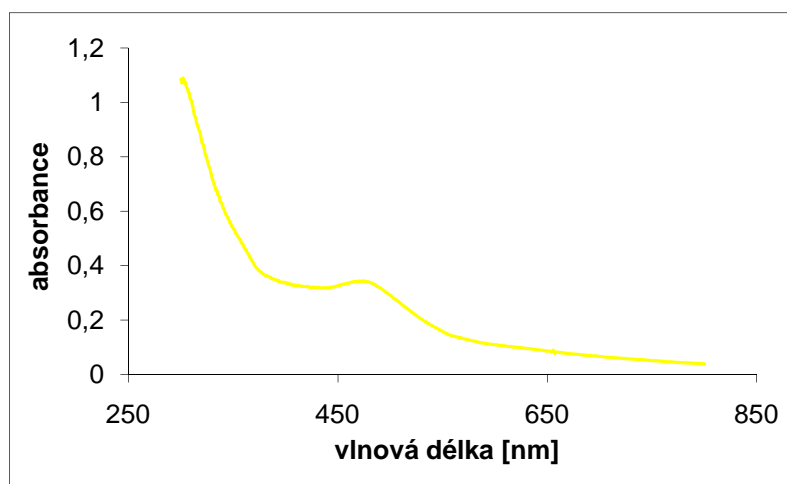


Pozorování:

Během zahřívání dochází k barevné změně reakční směsi z modré na žlutou a přidáním glukosy vzniká výsledný citronově žlutý roztok s opalescencí (obr. 24). I když nanočástice nejsou viditelné okem, lze je prokázat paprskem světla laserového ukazovátka, který namíříme na roztok s nanočásticemi  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a můžeme tak pozorovat světelný Tyndallův kužel způsobený rozptylem světla na těchto nanočásticích (obr. 25).

Měření:

Na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic  $\text{Cu}_2\text{O}$  – cca 61,5 nm a polydisperzita částic  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 0,031.



Graf č. 7.: Absorpční spektrum nanočástic  $\text{Cu}_2\text{O}$  připravených reakcí Fehlingova roztoku s glukosou. Disperzní systém absorbuje převážně v UV oblasti a ve viditelné oblasti má specifickou absorpci s maximem 470 nm.



Obr. 24.: Citronově žlutá disperze s nanočásticemi  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



Obr. 25.: Demonstrace Tyndallova jevu v disperzi s nanočásticemi  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### Metodické poznámky:

- Pro úspěšný průběh pokusu je nutné během zahřívání roztoku v kádince sledovat průběh reakce, a jakmile roztok přechází z modrého zbarvení na žluté, tak ihned kádinku sundat z vařiče.
- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.
- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

### **3.3.2.1.3. Příprava nanočástic oxidu měďného pomocí Fehlingova roztoku bez glukosy**

#### Pomůcky a chemikálie:

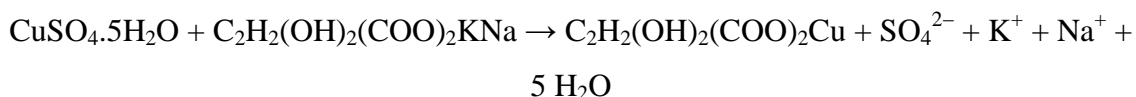
váženka, lžička, 2 kádinky o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, vařič, kyveta, laserové ukazovátko, destilovaná voda,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , vinan draselno-sodný ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), hydroxid sodný.

#### Postup:

Do 5 ml destilované vody v kádince (25 ml) se nasype 6,24 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,005 M roztok modré skalice – Fehlingův roztok I. Do druhé kádinky (25 ml) s 5 ml destilované vody se nasype 28,22 mg vinanu draselno-sodného a po rozpuštění se tak získá 0,02 M roztok, do kterého se přidá 20 mg NaOH – Fehlingův roztok II. Roztoky Fehling I a II se slíjí dohromady a nechají zahřívát. Když modrá reakční směs začne přecházet na žlutou, zahřívá se a promíchává se reakční směs ještě 20 sekund a poté se kádinka s výsledným produktem sundá z vařiče.

#### Chemická rovnice:

Síran měďnatý reaguje s vinanem draselno-sodným za tvorby vinanu měďnatého. Zabrání se tak tvorbě sraženiny hydroxidu měďnatého. Vinan měďnatý v alkalickém prostředí a dalším zahříváním reaguje za vzniku oxidu měďného a vinanu sodného.



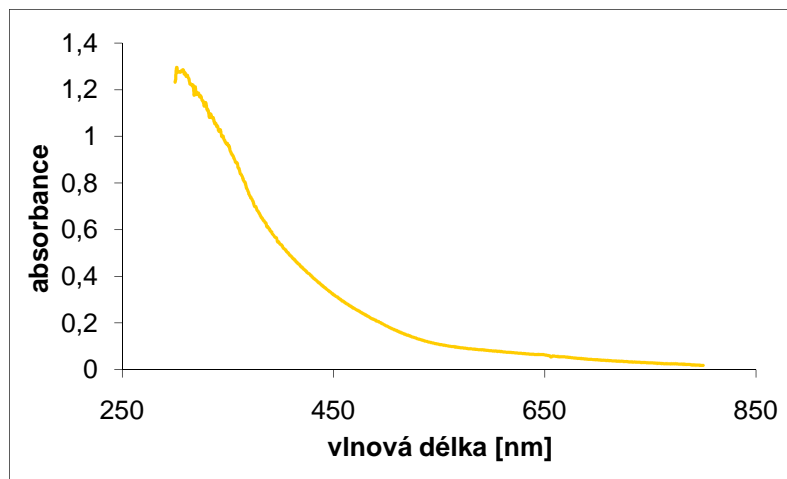
#### Pozorování:

Během zahřívání dochází k barevné změně reakční směsi z modré na žlutou a dalším zahříváním se barva mění na konečnou hnědožlutou (obr. 26). I když nanočástice ve výsledné disperzi nejsou viditelné okem, lze je prokázat paprskem světla laserového ukazovátka, který

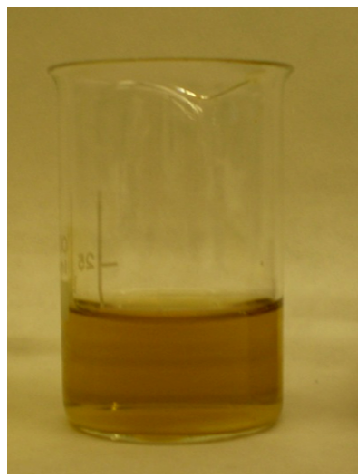
namíříme na roztok s nanočásticemi  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a můžeme tak pozorovat světelný Tyndallův kužel způsobený rozptylem světla na těchto nanočásticích (obr. 27).

#### Měření:

Na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic  $\text{Cu}_2\text{O}$  – cca 93,3 nm a polydisperzita částic  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 0,097.



Graf č. 8.: Absorpční spektrum nanočástic  $\text{Cu}_2\text{O}$  připravených pomocí Fehlingových roztoků bez glukosy. Disperzní systém absorbuje převážně v UV oblasti.



Obr. 26.: Hnědožlutá disperze s nanočásticemi  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



Obr. 27.: Demonstrace Tyndallova jevu v disperzi s nanočásticemi  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

#### Metodické poznámky:

- Takto připravené nanočástice  $\text{Cu}_2\text{O}$  v disperzi jsou více stabilní než nanočástice  $\text{Cu}_2\text{O}$  připravené pomocí glukosy v předcházející přípravě, jelikož po 14 dnech si roztok zanechává původní hnědožlutou barvu a velikost částic se sice zvýší, ale roztok si stále zanechává charakter koloidu.



- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.
- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

### 3.3.2.1.4. Příprava hrubé disperze oxidu měďného pomocí Fehlingova roztoku s glukosou

#### Pomůcky a chemikálie:

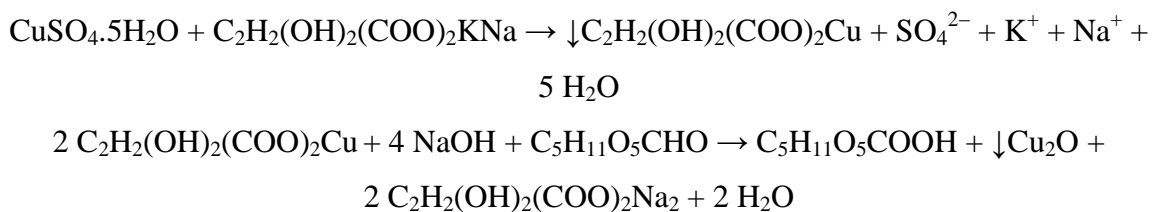
váženka, lžička, 2 kádinky o objemu 50 ml a kádinka o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, vařič, destilovaná voda,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , vinan draselno-sodný ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), hydroxid sodný, glukosa.

#### Postup:

Do 5 ml destilované vody v kádince (50 ml) se nasype 0,70 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,56 M roztok modré skalice – Fehlingův roztok I. Do druhé kádinky (25 ml) s 5 ml destilované vody se nasype 2,00 g vinanu draselno-sodného a po rozpuštění se tak získá 1,42 M roztok, do kterého se přidá 0,75 g NaOH – Fehlingův roztok II. Roztoky Fehling I a II se slíjí dohromady a cca 4 minuty se zahřívají na vařiči. Poté se za stálého míchání vlije roztok glukosy (0,25 g glukosy ve 25 ml destilované vody) a nechá se reakční směs 2 minuty vařit.

#### Chemická rovnice:

Síran měďnatý reaguje s vinanem draselno-sodným za tvorby modrého vinanu měďnatého. Zabrání se tak tvorbě sraženiny hydroxidu měďnatého. Vinan měďnatý v alkalickém prostředí reaguje s glukosou za vzniku kyseliny glukonové, oxidu měďného a vinanu sodného.



#### Pozorování:

Smícháním roztoků Fehling I a II vzniká výrazné tmavě modré zbarvení reakční směsi a po přidání roztoku glukosy během 1 minuty vaření lze pozorovat hnědou sraženinu vznikajícího oxidu měďného (obr. 28). Sraženina  $\text{Cu}_2\text{O}$  postupně sedimentuje na dno kádinky (obr. 29).



Obr. 28.: Výsledný hnědý roztok s hrubou disperzí  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



Obr. 29.: Sraženina  $\text{Cu}_2\text{O}$  na dně kádinky.

#### Metodické poznámky:

- Využitím metody přípravy oxidu měďného pomocí Fehlingova roztoku lze připravit jak nanočástice  $\text{Cu}_2\text{O}$  v disperzi, tak koloidní disperzi  $\text{Cu}_2\text{O}$ , tak i hrubou disperzi  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Z obr. 30 je vidět, že se zvyšující se velikostí částic  $\text{Cu}_2\text{O}$  se mění barva disperzního systému od citronově žluté přes žlutou po hnědou.
- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.



Obr. 30.: Porovnání zabarvení disperzních systémů  $\text{Cu}_2\text{O}$ . V kádince nalevo jsou nejmenší částice a v kádince napravo je hrubá disperze.

#### **3.3.2.2. Hydroxid měďnatý a oxid měďnatý**

Hydroxid měďnatý je modrá sraženina, která lze jednoduše připravit reakcí vodných roztoků měďnatých solí s alkalickými hydroxidy. Je amfoterní, proto reaguje nejen s kyselinami na příslušné měďnaté soli, ale i se zásadami na hydroxokomplexy.

Oxid měďnatý je černá pevná látka tající nad teplotou 1 200°C, kdy dochází k rozkladu. CuO stejně jako Cu<sub>2</sub>O vzniká zahříváním kovové mědi na vzduchu nebo v proudu kyslíku, ale za vyšších teplot než je tomu u Cu<sub>2</sub>O. CuO se dá nejsnadněji získat tepelným rozkladem dusičnanu, hydroxidu nebo zásaditého uhličitanu měďnatého.<sup>23</sup> V přírodě se vyskytuje jako minerál teronit.<sup>24</sup>

### 3.3.2.2.1. Příprava koloidu hydroxidu měďnatého

#### Pomůcky a chemikálie:

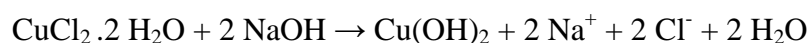
váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml a kádinka o objemu 50 ml, pipeta, skleněná tyčinka, elektromagnetická míchačka s vaříčem, míchadélko, kyveta, laserové ukazovátko, destilovaná voda, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, želatina, hydroxid sodný.

#### Postup:

Do 19,8 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 67,5 mg CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O a po rozpuštění se tak získá 0,02 M roztok chloridu měďnatého. Do roztoku se dále nasype 200 mg želatiny a nechá se chvíli nabobtnat. Mezitím se do druhé kádinky (50 ml) s 20 ml destilované vody nasype 80 mg hydroxidu sodného a po rozpuštění se tak získá 0,1 M roztok. Poté se roztok chloridu měďnatého s nabobtnanou želatinou zahřeje na elektromagnetické míchačce, aby se želatina rozpustila, a poté se za stálého míchání přilije připravený zahřátý roztok hydroxidu sodného. Reakční směs se ještě cca 1 minutu vaří a promíchává.

#### Chemická rovnice:

Chlorid měďnatý reaguje s hydroxidem sodným za tvorby hydroxidu měďnatého:

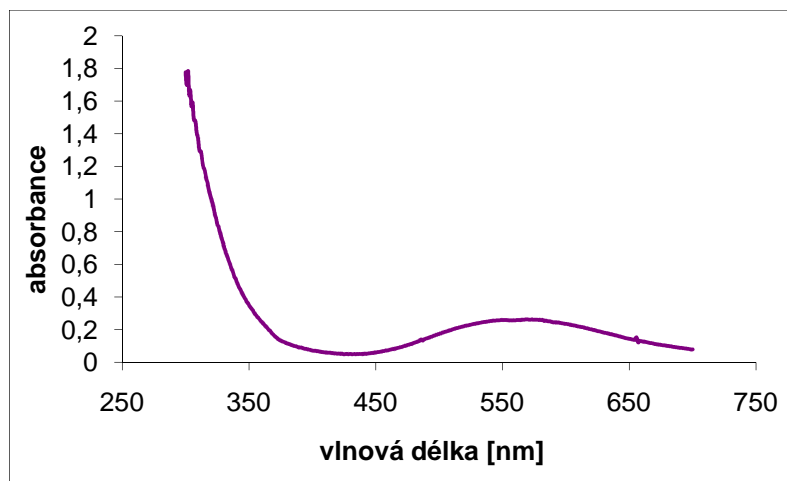


#### Pozorování:

Po přidání roztoku hydroxidu sodného vzniká tyrkysově modré zbarvení a dalším zahříváním přechází na fialově zbarvenou koloidní disperzi hydroxidu měďnatého (obr. 31). O přítomnosti koloidních částicích Cu(OH)<sub>2</sub> se lze přesvědčit pomocí laserového ukazovátko, jehož světelný paprsek rozptýlený na koloidních částicích Cu(OH)<sub>2</sub> se zobrazí jako Tyndallův světelný kužel.

#### Měření:

Na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic Cu(OH)<sub>2</sub> – cca 164,9 nm a polydisperzita částic Cu(OH)<sub>2</sub> – 0,257.



Graf č. 9.: Absorpční spektrum koloidní disperze  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  připravené reakcí dihydrátu chloridu měďnatého s hydroxidem sodným v přítomnosti želatiny. Disperzní systém hydroxidu měďnatého absorbuje v UV oblasti a ve viditelné části spektra vykazuje specifickou absorpci s maximem 570 nm, proto se hydroxid měďnatý jeví jako fialový.



Obr. 31.: Fialový koloidní roztok  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Metodické poznámky:

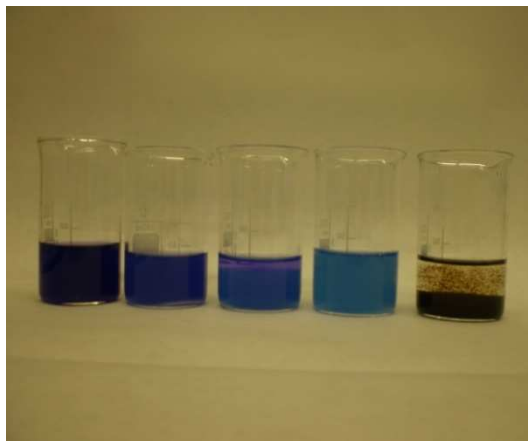
- Využitím této přípravy si lze vytvořit barevnou škálu koloidních disperzí hydroxidu měďnatého lišící se velikostí částic (obr. 32). Velikost částic závisí na množství přidané želatiny do reakční směsi. K přípravě fialového disperze je potřeba 200 mg želatiny a velikost částic je cca 165 nm. Snížením želatiny na 100 mg se zvýší velikost částic na cca 198 nm a změní se zabarvení koloidní disperze na modrofialové. Dalším snížením na 50 mg želatiny se zvýší velikost částic na cca 245 nm. Při přidavku 25 mg želatiny se velikost částic zvýší na cca 480 nm a koloidní disperze má modrou barvu. Jestliže se želatina nepřidá do reakční směsi, vzniká tmavě hnědá hrubá disperze  $\text{CuO}$  (obr. 33).
- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.

- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

○



Obr. 32.: Koloidní disperze  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  se zvyšující se velikostí částic zleva doprava.



Obr. 33.: Koloidní disperze  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a hrubá disperze  $\text{CuO}$  v kádince vpravo.

### 3.3.2.2. Příprava hrubé disperze oxidu měďnatého I

#### Pomůcky a chemikálie:

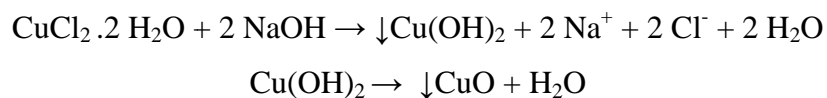
váženka, lžička, 2 kádinky, pipeta, skleněná tyčinka, vaříč, destilovaná voda,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hydroxid sodný.

#### Postup:

Do 20 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 68,19 mg  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,02 M roztok chloridu měďnatého. Do druhé kádinky (50 ml) s 20 ml destilované vody se nasype 80 mg hydroxidu sodného a po rozpuštění se tak získá 0,1 M roztok. Poté se roztok chloridu měďnatého zahřeje na vařiči a za stálého míchání přilije připravený roztok hydroxidu sodného. Reakční směs se cca 3 minuty dále zahřívá a promíchává do vzniku sraženiny.

#### Chemická rovnice:

Chlorid měďnatý reaguje s hydroxidem sodným nejdříve za tvorby hydroxidu měďnatého a dalším zahříváním přechází na oxid měďnatý.



### Pozorování:

Po přidání roztoku hydroxidu sodného vzniká tyrkysově modrá sraženina hydroxidu měďnatého (obr. 34) a dalším zahříváním přechází na tmavě hnědou sraženinu oxidu měďnatého (obr. 35).



Obr. 34.: Vznikající hrubá disperze  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  během reakce.



Obr. 35.: Výsledná tmavě hnědá hrubá disperze  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

### Metodické poznámky:

- Nepřítomností želatiny jako stabilizátoru vzniká místo fialově zbarveného koloidního roztoku oxidu měďnatého tmavě hnědá hrubá disperze oxidu měďnatého.
- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

### **3.3.2.2.3. Příprava hrubé disperze oxidu měďnatého II**

#### Pomůcky a chemikálie:

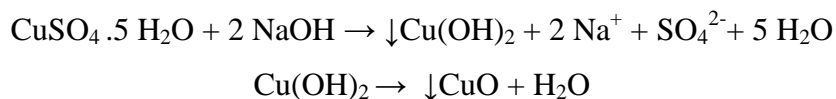
váženka, lžička, 2 kádinky, pipeta, skleněná tyčinka, vaříč, destilovaná voda,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , hydroxid sodný.

#### Postup:

Do 20 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 2,00 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,4 M roztok síranu měďnatého. Do druhé kádinky (50 ml) s 9 ml destilované vody se nasype 1,00 g hydroxidu sodného a po rozpuštění se tak získá 10 % roztok. K připravenému roztoku modré skalice se postupně nalije za stálého míchání připravený roztok hydroxidu sodného a takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a udržuje se teplota po dobu 10 minut.

### Chemická rovnice:

Síran měďnatý reaguje s hydroxidem sodným nejdříve za tvorby hydroxidu měďnatého a dalším zahříváním přechází na oxid měďnatý.



### Pozorování:

Po přidání roztoku hydroxidu sodného vzniká gelovitá modrá sraženina hydroxidu měďnatého (obr. 36) a dalším zahříváním přechází na černou sraženinu oxidu měďnatého (obr. 37).



Obr. 36.: Vznikající sraženina  $\text{Cu(OH)}_2$  během reakce.



Obr. 37.: Výsledná černá hrubá disperze  $\text{Cu(OH)}_2$ .

### Metodické poznámky:

- Tento experiment poskytuje černou hrubou disperzi oxidu měďnatého ve srovnání s předchozím experimentem, kterým lze připravit tmavě hnědou hrubou disperzi oxidu měďnatého. Barevná odlišnost je způsobena použitím jiné měďnaté soli a hlavně vyšší koncentrací této měďnaté soli.
- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

### **3.3.3. Hydroxid zinečnatý**

Přidáním alkalického hydroxidu k vodným roztokům zinečnatých solí vzniká gelovitá bílá sraženina hydroxidu zinečnatého, který je, podobně jako oxid zinečnatý, amfoterní.<sup>3</sup>  $\text{Zn(OH)}_2$  je vhodnou výchozí látkou pro syntézu různých zinečnatých solí jako je dusičnan, uhličitan nebo octan zinečnatý.<sup>25</sup>

### 3.3.3.1. Příprava koloidu hydroxidu zinečnatého

#### Pomůcky a chemikálie:

váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml a 2 kádinky o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, křemenná kyveta, vaříč, laserové ukazovátko, destilovaná voda,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , močovina, 1 % roztok želatiny.

#### Postup:

Do 50 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 359,43 mg  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,025 M roztok  $\text{ZnSO}_4$ . Do roztoku zinečnaté soli se odpipetuje 3 ml 1 % roztoku želatiny a 0,625 M roztok močoviny (375,4 mg pevné močoviny rozpustit v 10 ml destilované vody). Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a nechá se vařit 15 minut.

#### Chemická rovnice:

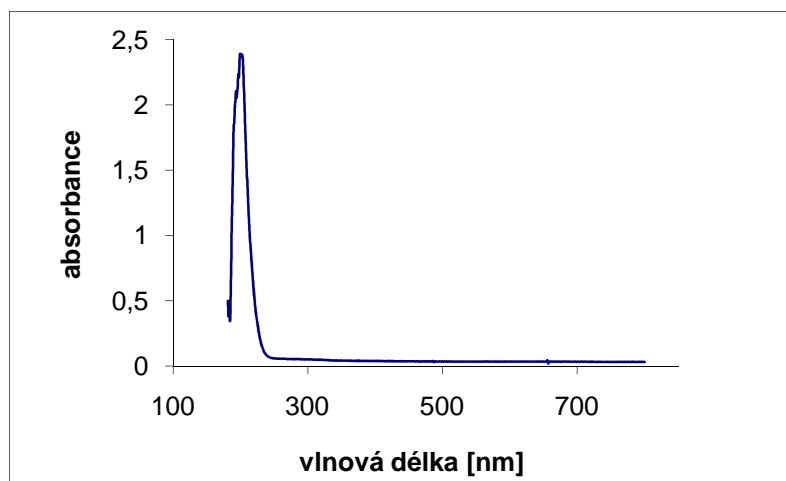
Během zahřívání dochází k hydrolyze síranu zinečnatého ve vodě a tedy ke vzniku bílého zátoku koloidu hydroxidu zinečnatého.



#### Pozorování:

Během zahřívání dochází ke změně pozorovatelné okem. Z počátku čirý roztok se postupně zakaluje vznikajícím koloidem hydroxidu zinečnatého (obr. 38). O přítomnosti koloidních částicích  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  se lze přesvědčit pomocí laserového ukazovátka, jehož světelný paprsek rozptýlený na koloidních částicích se zobrazí jako Tyndallův světelný kužel (obr. 39).

Měření: Na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  – cca 1 544,3 nm a polydisperzita částic  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  – 0,182. Vysoká hodnota velikosti částic je zřejmě způsobená přítomností různě velkých struktur. Tyto struktury jsou tvořeny želatinou, přírodním polymerem, která na sebe váže koloidní částice hydroxidu zinečnatého.

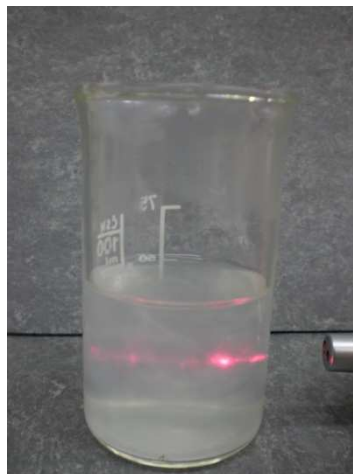




Graf č. 10.: Absorpční spektrum koloidní disperze  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  připravené reakcí heptahydrátu síranu zinečnatého s močovinou v přítomnosti želatiny. Spektrum vykazuje specifickou absorpci s maximem 200 nm, což je typické pro nanočástice hydroxidu zinečnatého, které se proto v praxi používají jako UV absorbér. Vzorek je měřen v křemenné kyvetě.



Obr. 38.: Koloid  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .



Obr. 39.: Demonstrace Tyndallova jevu v koloidní disperzi  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

#### Metodická poznámka:

- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.

### **3.3.3.2. Příprava hrubé disperze hydroxidu zinečnatého**

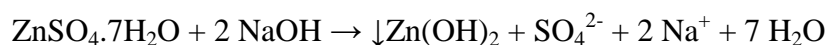
#### Pomůcky a chemikálie:

váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml a 2 kádinky o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, vaříč, destilovaná voda,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , hydroxid sodný, 1 % roztok želatiny.

#### Postup:

Do 50 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 359,43 mg  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,025 M roztok  $\text{ZnSO}_4$ . Do roztoku zinečnaté soli se odpipetuje 3 ml 1 % roztoku želatiny. Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a rychle se přidá za stálého míchání 2,5 M roztok NaOH (1 g NaOH rozpustit v 10 ml destilované vody). Reakční směs se již dále nezahřívá.

#### Chemická rovnice:



### Pozorování:

Během zahřívání roztoku zinečnaté soli s želatinou nedochází ke změně pozorovatelné okem, ale po přidání hydroxidu sodného se ihned vytváří jemná bílá disperze hydroxidu zinečnatého (obr. 40), která sedimentuje. Výsledkem sedimentace, probíhající cca 45 minut, je hrubá bílá sediment na dně kádinky.



Obr. 40.: Bílá hrubá disperze Zn(OH)<sub>2</sub>.



Obr. 41.: Demonstrace Tyndallova jevu na nejmenších částicích hrubé disperze Zn(OH)<sub>2</sub>.

### Metodické poznámky:

- Kdyby se želatina nepoužila v tomto experimentu, tak by se ihned po přidavku hydroxidu sodného vytvářela velice hrubá bílá sraženina hydroxidu zinečnatého, která by během cca 2 minut zcela zsedimentovala na dno kádinky.
- Pro přípravu hrubé disperze hydroxidu zinečnatého nelze použít močovinu jako je tomu u přípravy koloidu hydroxidu zinečnatého v předchozí přípravě, protože močovina nemá tak silné zásadité účinky jako hydroxid sodný, které jsou nezbytné pro vznik hrubé disperze hydroxidu zinečnatého.
- Po 30 minutách sedimentace hrubé disperze hydroxidu zinečnatého zůstanou ve vznosu ty nejmenší částice, které vytvářejí bílý zákal. Když se na tento zákal namíří paprsek světla laserového ukazovátka, tak se paprsek rozptýlený na nejmenších částicích zobrazí jako Tyndallův světelný kužel (obr. 41).
- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.
- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

### **3.3.4.Oxid kobaltnatý**

CoO se připravuje v podobě olivově zeleného prášku silným zahříváním hydroxidu, uhličitanu nebo dusičnanu za nepřístupu vzduchu. Pod 289 K je ferromagnetický. Žháním s křemenným pískem a oxidem hlinitým poskytuje pigmenty používané v keramickém průmyslu. CoO je za normálních teplot a nad 900 °C na vzduchu stálý, jestliže je však zahříván, např. asi na 600 až 700 °C, přechází na černý oxid kobaltnato-kobaltitý Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.<sup>23</sup>

#### **3.3.4.1. Příprava koloidu hydratovaného oxidu kobaltnatého**

##### *Pomůcky a chemikálie:*

váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml a 2 kádinky o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, kyveta, vaříč, laserové ukazovátko, destilovaná voda, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, močovina, 1 % roztok želatiny.

##### *Postup:*

Do 50 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 363,78 mg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a po rozpuštění se tak získá 0,025 M roztok Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Do roztoku kobaltnaté soli se odpipetuje 3 ml 1 % roztoku želatiny a 0,625 M roztok močoviny (375,4 mg pevné močoviny rozpustit v 10 ml destilované vody). Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a nechá se vařit 30 minut.

##### *Chemická rovnice:*

Během zahřívání dochází k hydrolyze dusičnanu kobaltnatého ve vodě a tedy ke vzniku růžově zbarveného zákalu koloidu hydratovaného oxidu kobaltnatého.



##### *Pozorování:*

Během zahřívání dochází ke změně pozorovatelné okem. Z počátku růžový čirý roztok se postupně zakaluje vznikajícím růžově zbarveným koloidem hydratovaného oxidu kobaltnatého (obr. 42). O přítomnosti koloidních částic CoO se lze přesvědčit pomocí laserového ukazovátko, jehož světelný paprsek rozptýlený na koloidních částicích se zobrazí jako Tyndallův světelný kužel (obr. 43).

*Měření:* Na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic CoO – cca 406,3 nm a polydisperzita částic CoO – 0,021.



Obr. 42.: Růžový koloid hydratovaného CoO.



Obr. 43.: Demonstrace Tyndallova jevu v koloidní disperzi hydratovaného CoO.

Metodické poznámky:

- Jelikož koloidní roztok hydratovaného oxidu kobaltnatého má růžovou barvu, je pro lepší viditelnost světelného kužele v roztoku doporučováno použití laserového ukazovátka se zeleným paprskem.
- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.

### 3.3.4.2. Příprava hrubé disperze hydratovaného oxidu kobaltnatého

Pomůcky a chemikálie:

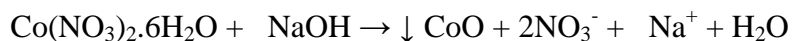
váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml a 2 kádinky o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, vaříč, destilovaná voda,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , hydroxid sodný, 1 % roztok želatiny.

Postup:

Do 50 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 363,78 mg  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,025 M roztok  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Do roztoku kobaltnaté soli se odpipetuje 3 ml 1 % roztoku želatiny. Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a rychle se přidá za stálého míchání 2,5 M roztok NaOH (1 g NaOH rozpustit v 10 ml destilované vody). Reakční směs se cca 2 minuty nechá povařit.

Chemická rovnice:

Během zahřívání dochází k hydrolyze dusičnanu kobaltnatého ve vodě a tedy ke vzniku hrubé disperze hydratovaného oxidu kobaltnatého.

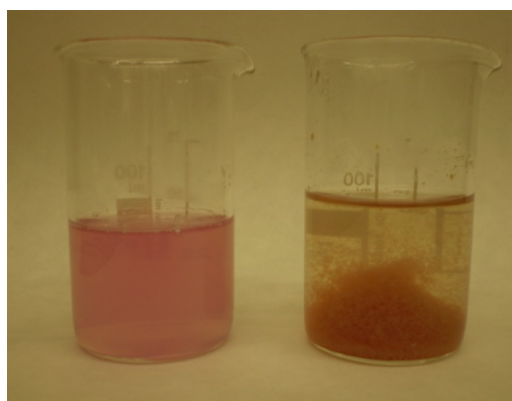


### Pozorování:

Během zahřívání roztoku kobaltnaté soli s želatinou nedochází ke změně pozorovatelné okem, ale po přidání hydroxidu sodného se ihned začíná vytvářet růžově zbarvená hrubá disperze hydratovaného oxidu kobaltnatého, která postupně sedimentuje (obr. 44).



Obr. 44.: Růžová hrubá disperze hydratovaného CoO.



Obr. 45.: Porovnání koloidní disperze hydratovaného CoO s hrubou disperzí hydratovaného CoO.

### Metodická poznámka:

- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

## **3.3.5. Hydroxid nikelnatý**

Jedná se o jasně zelenou látku, která je stejně jako NiO zásadité povahy, a proto se snadno rozpouští v kyselinách a nerozpouští se ve vodě a hydroxidech.<sup>23</sup> Hydroxid nikelnatý lze získat srážením z vodných roztoků příslušných nikelnatých solí působením alkalických hydroxidů.<sup>25</sup> Termickým rozkladem přechází na NiO.<sup>24</sup> Mletý Ni(OH)<sub>2</sub> se používá k výrobě kladných elektrod Ni-Cd a Ni-Fe akumulátorů, určených hlavně k lisování tablet.<sup>29</sup>

### **3.3.5.1. Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého**

#### Pomůcky a chemikálie:

váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml a 2 kádinky o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, kyveta, vaříč, laserové ukazovátko, destilovaná voda, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, močovina, 1 % roztok želatiny.

### Postup:

Do 50 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 297,14 mg  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,025 M roztok  $\text{NiCl}_2$ . Do roztoku nikelnaté soli se odpipetuje 3 ml 1 % roztoku želatiny a 0,625 M roztok močoviny (375,4 mg pevné močoviny rozpustit v 10 ml destilované vody). Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a nechá vařit 30 minut.

### Chemická rovnice:

Během zahřívání dochází k hydrolyze chloridu nikelnatého ve vodě a tedy ke vzniku zeleně zbarveného zákalu koloidu hydroxidu nikelnatého.



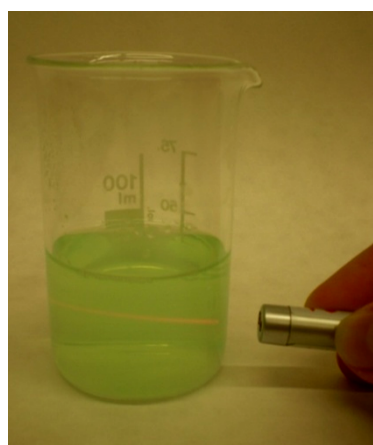
### Pozorování:

Během zahřívání dochází ke změně pozorovatelné okem. Z počátku zelený čirý roztok se postupně zakaluje vznikajícím zeleně zbarveným koloidem hydroxidu nikelnatého (obr. 46). O přítomnosti koloidních částic  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  se lze přesvědčit pomocí laserového ukazovátka, jehož světelný paprsek rozptýlený na koloidních částicích se zobrazí jako Tyndallův světelný kužel (obr. 47).

Měření: Na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím metodou dynamickém rozptylu světla (DLS) byla změřena velikost částic  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – cca 251,7 nm a polydisperzita částic  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – 0,026.



Obr. 46.: Zelený koloid  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .



Obr. 47.: Demonstrace Tyndallova jevu v koloidní disperzi  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

### Metodická poznámka:

- Při ověřování Tyndallova jevu si studenti nesmí svítit laserovým ukazovátkem do očí.

### 3.3.5.2. Příprava hrubé disperze hydroxidu nikelnatého

#### Pomůcky a chemikálie:

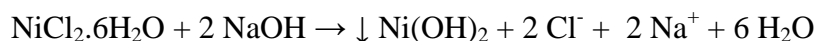
váženka, lžička, kádinka o objemu 100 ml a 2 kádinky o objemu 25 ml, pipeta, skleněná tyčinka, vaříč, destilovaná voda,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , hydroxid sodný, 1 % roztok želatiny.

#### Postup:

Do 50 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 297,14 mg  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a po rozpuštění se tak získá 0,025 M roztok  $\text{NiCl}_2$ . Do roztoku nikelnaté soli se odpipetuje 3 ml 1 % roztoku želatiny. Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a rychle se přidá za stálého míchání 2,5 M roztok  $\text{NaOH}$  (1 g  $\text{NaOH}$  rozpustit v 10 ml destilované vody). Reakční směs se nechá cca 2 minuty povařit.

#### Chemická rovnice:

Během zahřívání dochází k hydrolyze chloridu nikelnatého ve vodě a tedy ke vzniku hrubé disperze hydroxidu nikelnatého.

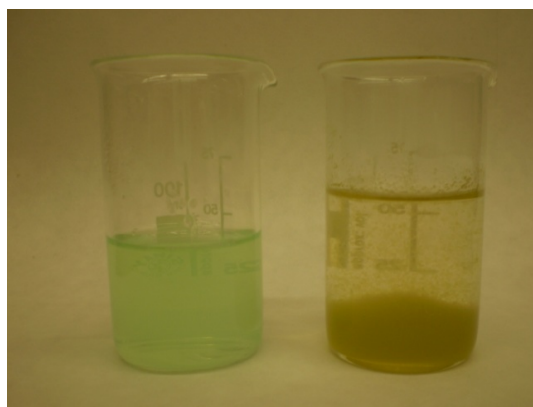


#### Pozorování:

Během zahřívání roztoku nikelnaté soli s želatinou nedochází ke změně pozorovatelné okem, ale po přidání hydroxidu sodného se ihned začíná vytvářet zeleně zbarvená hrubá disperze hydroxidu kobaltnatého, která postupně sedimentuje (obr. 48).



Obr. 48.: Zelená hrubá disperze  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .



Obr. 49.: Porovnání koloidní dispeze  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  s hrubou disperzí  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

#### Metodická poznámka:

- Hydroxid sodný patří mezi látky žíravé, rizikovost podle věty R 35; je třeba dbát na bezpečné zacházení podle vět S (1/2)-26-37/39-45. S touto chemikálií smí pracovat studenti nad 15 let, ale pouze pod odborně způsobilým dozorem.

## 4. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo vypracovat návody příprav disperzních systémů oxidů a hydroxidů kovů pro hodiny chemického praktika na středních školách. Tato diplomová práce obsahuje celkem pět oblastí příprav, které odpovídají pěti vybraným kovům (železo, měď, zinek, kobalt a nikl), zde připravovaných v podobě oxidů nebo hydroxidů.

Ke každému připravovanému oxidu, resp. hydroxidu kovu jsou uvedeny základní informace. Dále jsou vypracovány postupy k jednotlivým chemickým úlohám, které jsou doplněny o měření, které dokládají, že se opravdu jedná o koloidní disperze nebo nanočástice v disperzi. Tyto měření nebude možné na většině školách provést, protože pro tato měření je zapotřebí speciálních přístrojů. V závěru každé úlohy se nachází metodické poznámky obsahující doporučení pro úspěšný průběh přípravy a upozornění týkající se bezpečnosti práce.

Téměř všechny návody k chemickým úlohám jsou vypracovány tak, aby je bylo možné vzhledem k použitým pomůckám a chemikáliím realizovat ve středoškolských laboratořích.



## 5. POUŽITÁ LITERATURA

1. Bartovská L., Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, vydavatelství Vysoké školy chemicko-technologické, Praha 2005.
2. Kvítek L., Panáček A.: *Koloidní chemie*, vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouc 2007.
3. Pouchlý J.: *Fyzikální chemie koloidních soustav*, SNTL, Praha 1960.
4. VÍTEK F., RAKOVIČ M.: *Základy lékařské biofyziky*, Karolinum, Praha 1997.
5. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle> (staženo 12.12.2010)
6. Prnka T., Šperlink K.: *Nanotechnologie – Šestý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje*, Česká společnost pro nové materiály a technologie, Praha 2004.
7. <http://www.nanosilver.cz/> (staženo 12.12.2010)
8. <http://nanotechnologie.vsb.cz/> (staženo 14.12.2010)
9. <http://www.nanotrade.cz/> (staženo 14.12. 2010)
10. Klouda P.: *Fyzikální chemie*, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 1997.
11. Ščukin E.D., Percov A.V., Amelinová E.A.: *Koloidní chemie*, Academia, Praha 1990.
12. Vojuckij S. S.: *Kurs koloidní chemie*, SNTL, Praha 1984.
13. J.Šubrt, Štengl V., Bakardjieva S., Szatmary L.: *Powder Technology 169*, 33-40, 2006.
14. Meyer W.R., Pulcinelli S.H., Santilli C.V., Craievich A.F.: *Journal of Non-Crystalline Solids 273*, 41-47, 2000.
15. Kim E.M., Lee H.S., Kwak B.K., Kim B.K.: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials 289*, 328-330, 2005.
16. Cho J.H., Ko S.G., Ahn Y., Choi E. J.: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials 14(3)*, 124-128, 2009.
17. Illy-Cherrey S., Tillement O., Dubois J.M., Massicot F., Fort Y., Ghanbaja J., Bégin-Colin S.: *Materials Science and Engineering A 338*, 70-75, 2002.
18. Martinson C.A., Reddy K.J.: *Journal of Colloid and Interface Science 336*, 406-411, 2009.
19. Bisht V., Rajeev K.P., Banerjee S.: *Solid State Communications 150*, 884-887, 2010.
20. Poul L., Ammar S., Jouini N., Fievet F.: *Journal of Sol – Gel Science and Technology 26*, 261-265, 2003.
21. Marczak R., Segets D., Voigt M., Peukert W.: *Advanced Powder Technology 21*, 41-49, 2010.
22. Coudun C., Amblard E., Guihaumé J., Hochepeid J.-F.: *Catalysis Today 124*, 49-54, 2007.

23. N.N.Greenwood, A.Earnshaw: *Chemie prvků - svazek II.*, Informatorium, Praha 1993.
24. Medenbach O., Sussiecková-Fornefeldová C.: *Minerály*, Nakladatelství Ikar, Praha 1995.
25. Gažo J. a kolektiv: *Všeobecná a anorganická chemia*, ALFA, Bratislava 1974.
26. cs.wikipedia.org/wiki/Oxid\_železnato-železitý (staženo 20.11.2010)
27. M.Racuciu, D.E.Creanga, A.Airinei: *European Physical Journal E* 21, 117-121, 2006.
28. R.Prucek, L.Vančurová, A.Panáček, L.Kvítek, J.Soukupová, D.Jančík, R.Zbořil: *Journal of Material Chemistry* 19, 8 463-8 469, 2009.
29. <http://www.bochemie.cz/produkty-a-z/hydroxid-nikelnaty-mlety-1.aspx>, (staženo 4.1.2011)