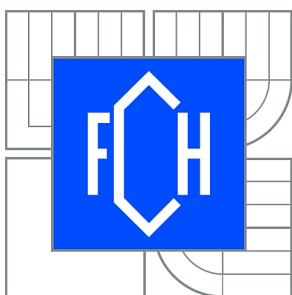




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

ZINEK A JEHO SLOUČENINY

ZINC AND ITS COMPOUNDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MICHAL ŠTEFKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. IVANA PILÁTOVÁ, CSc.

BRNO 2010



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0483/2009** Akademický rok: **2009/2010**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Michal Štefka**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)
Vedoucí práce **RNDr. Ivana Pilátová, CSc.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Zinek a jeho sloučeniny

Zadání bakalářské práce:

Teoretická část - literární rešerše:

- vlastnosti zinku a jeho sloučenin,
- příprava sloučenin zinku.

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

Experimentální část:

- příprava navazující řady tří sloučenin zinku,
- využití základní preparační techniky,
- optimalizace pracovních postupů s cílem vypracování pracovních návodů pro přípravu vybraných sloučenin,
- kontrola čistoty produktů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

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

Michal Štefka
Student(ka)

RNDr. Ivana Pilátová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem bakalářské práce je příprava tří po sobě jdoucích sloučenin zinku. V teoretické části si práce všímá nejčastějších fyzikálních a chemických vlastností některých anorganických sloučenin tohoto prvku. Jsou to především ty sloučeniny, které jsou připraveny jako produkty nebo meziprodukty podle návodů uvedených v příloze této práce. V experimentální části je na základě poznatků ze samotné přípravy popsáno skutečné chování zinku oproti obecně uváděnému knižnímu a uvedeny postupy s nevhodnějšími podmínkami přípravy jednotlivých sloučenin.

ABSTRACT

The aim of the degree work is the preparation of three consecutive zinc compounds. The theoretical part of the work deals with the most common physical properties of some inorganic compounds of this element. These are especially those compounds that are prepared as intermediates or products in accordance with the instructions set out in the Annex to this degree work. In the experimental part is on the basis of that training described the actual behavior of zinc compared to that provided by general behavior contained in the books and there are presented procedures best suited to the conditions of preparation of individual compounds.

KLÍČOVÁ SLOVA

Anorganická chemie, zinek, sloučeniny zinku, oxid zinečnatý, síran zinečnatý, uhličitan zinečnatý, heptahydrát síranu zinečnatého

KEYWORDS

Inorganic chemistry, zinc, zinc compounds, zinc oxide, zinc sulphate, zinc carbonate, heptahydrate of zinc sulphate

ŠTEFKA, M. *Zinek a jeho sloučeniny*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 41 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Ivana Pilátová, CSc.

Prohlášení

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

V Brně dne 15. 05. 2010

.....
Michal Štefka

Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval paní RNDr. Ivaně Pilátové, CSc., za cenné připomínky a odborné rady, kterými přispěla k vypracování této bakalářské práce.

OBSAH

ÚVOD	7
1. TEORETICKÁ ČÁST	8
1.1 ZINEK.....	8
1.1.1 Historie.....	8
1.1.2 Skupina zinku.....	8
1.1.3 Výskyt zinku.....	9
1.1.4 Výroba zinku.....	9
1.1.5 Vlastnosti zinku.....	9
1.1.6 Biologické vlastnosti zinku.....	10
1.1.7 Jedovatost.....	10
1.1.8 Použití zinku.....	10
1.1.9 Anorganické sloučeniny.....	12
1.1.9.1 Oxid zinečnatý (ZnO).....	12
1.1.9.2 Síran zinečnatý (ZnSO ₄).....	13
1.1.9.3 Sulfid zinečnatý (ZnS).....	14
1.1.9.4 Uhličitan zinečnatý (ZnCO ₃).....	15
1.1.9.5 Kyanid zinečnatý (Zn(CN) ₂).....	15
1.1.9.6 Chlorid zinečnatý (ZnCl ₂).....	16
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
2.1 PŘÍPRAVA HEPTAHYDRÁTU SÍRANU ZINEČNATÉHO (ZnSO ₄ ·7H ₂ O).....	18
2.1.1 Příprava ZnSO ₄ ·7H ₂ O reakcí s H ₂ SO ₄	18
2.1.2 Příprava ZnSO ₄ ·7H ₂ O reakcí s CuSO ₄ ·5H ₂ O.....	19
2.2 PŘÍPRAVA OXIDU ZINEČNATÉHO (ZNO).....	21
2.2.1 Příprava ZnO ze ZnSO ₄ ·7H ₂ O za vzniku meziprojektu ZnCO ₃	21
2.2.2 Příprava ZnO ze ZnSO ₄ ·7H ₂ O reakcí s NaOH.....	22
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	24
3.1 HEPTAHYDRÁT SÍRANU ZINEČNATÉHO (ZnSO ₄ ·7H ₂ O).....	24
3.1.1 Příprava ZnSO ₄ ·7H ₂ O reakcí s H ₂ SO ₄	24
3.1.1.1 Granulovaný zinek.....	24
3.1.1.2 Zinek upravený natavením.....	24
3.1.1.3 Zinek ve formě prášku.....	24
3.1.2 Příprava ZnSO ₄ ·7H ₂ O reakcí s CuSO ₄ ·5H ₂ O.....	25
3.1.2.1 Práškový zinek.....	26
3.1.2.2 Zinek upravený natavením.....	26
3.1.2.3 Granulovaný zinek.....	26
3.1.3 Kontrola čistoty.....	26
3.2 OXID ZINEČNATÝ (ZNO).....	27
3.2.1 Příprava ZnO ze ZnSO ₄ ·7H ₂ O za vzniku meziprojektu ZnCO ₃	27
3.2.2 Příprava ZnO ze ZnSO ₄ ·7H ₂ O reakcí s NaOH.....	28
3.2.3 Kontrola čistoty.....	29
3.3 ZHODNOCENÍ DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ.....	29
3.3.1 Příprava ZnSO ₄ ·7H ₂ O.....	29
3.3.2 Příprava ZnO.....	30
ZÁVĚR	31

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A ZNAČEK.....	32
LITERATURA	33
PŘÍLOHA I.....	35
PŘÍLOHA II	38

ÚVOD

Práce si klade za cíl připravit navazující řadu tří sloučenin zinku tak, aby vypracované návody na jejich přípravu bylo možné začlenit do sylabu praktika z anorganické chemie pro studenty 1. ročníku Fakulty chemické VUT v Brně. Připravované sloučeniny jsou záměrně vybírány tak, aby vědomosti studentů postačovaly k plnému pochopení probírané problematiky.

Teoretická část práce se zaměřuje na fyzikální, chemické a biologické vlastnosti jednotlivých sloučenin. Větší pozornost byla přikládána těm látkám, které byly použity na přípravu, nebo takovým, jež jsou chemicky významné.

V praktické části práce byl hledán vyhovující postup přípravy tří sloučenin zinku. Vybraná trojice byla připravována dvěma cestami, z nichž, s ohledem na časovou náročnost, vědomosti studentů, bezpečnost a na dostupné vybavení anorganické laboratoře, byl zvolen optimálnější postup. Při přípravě bylo také přihlíženo ke vztahu látek k životnímu prostředí, aby v průběhu celého praktika byl vznik toxických a pro životní prostředí škodlivých látek minimální. Praktické ověření probíhalo v laboratoři C3013 a C3015 na Fakultě chemické VUT v Brně.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Zinek

1.1.1 Historie

Zinek – kov dvanácté skupiny periodického systému prvků, do níž patří rovněž kadmium a rtuť, byl znám již ve starověku. Při práci na vykopávkách v Babylónii, v Egyptě i v Indii byly nalezeny předměty staré až tři tisíce let, jež obsahovaly slitiny mědi se zinkem nebo cínem.

Jeho hutní získávání je však známo z doby poněkud pozdější, z roku kolem 600 n. l. z Číny, ale plně se hutnická výroba rozvinula až v 17. století opět v Číně, kdy byl zinek vyráběn zahříváním rud uhlím ve vzduchotěsných uzavřených nádobách.

Evropa se seznámila s tímto kovem poněkud později. První zprávy o zinku přinesli kupci, kteří obchodovali s Orientem. Významný lékař Paracelsus, jenž žil na přelomu 15. a 16. století o něm napsal první poznámky, stejně jako Agricola, zakladatel moderní mineralogie a hutnictví, který popisuje zinek ve svém díle *De re metallica*.¹

Ve středověké Evropě se zinek nevyráběl, i když malá množství tohoto kovu se získávala náhodnou kondenzací při výrobě olova, stříbra a mosazi. Asi od r. 1605 jej dovážela z Číny Východoindická společnost. V Anglii začala výroba zinku v oblasti Bristolu začátkem 18. století, rychle následovala výroba ve Slezsku a v Belgii.² Na počátku 19. století už existovala řada hutních závodů ve Slezsku a v Prusku. Dnes je pro nás zinek kovem širokého uplatnění, od drátů a plechu, přes různé slitiny až po jeho sloučeniny. Prvek se hojně nevyskytuje, jeho získání z rud je však poměrně snadné.

1.1.2 Skupina zinku

Tímto označením je myšlena trojice prvků 12. skupiny (starší literatura stále používá označení 2. B skupina) Mendělejevova periodického systému – zinek (Zn), kadmium (Cd) a rtuť (Hg). Celá skupina se vyznačuje elektronovou konfigurací $ns^2 (n-1) d^{10}$ ve své valenční sféře. Dle jejich pozice v tabulce je řadíme k prvkům nepřechodným. Ve všech třech případech se jedná o kovy. Prvky upřednostňují oxidační stav II ve svých sloučeninách. Nejušlechtlejším kovem z dané trojice je rtuť, která je i za laboratorní teploty kapalná (jediný kov celého periodického systému prvků v tomto skupenství za normálních podmínek). Všechny tyto prvky mají sklon ke tvorbě komplexů.³

¹ ENGELS, Siegfried; NOWAK, Alois. *Chemické prvky : Historie a současnost*. Přeložil Doc. RNDr. Lubor Jenšovský, CSc. Praha : SNTL, 1977, s. 210.

² GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemie prvků : Svazek II*. 1. vydání. Praha : Informatorium, 1993, s. 1490.

³ KLIKORKA, Jiří; HÁJEK, Bohumil; VOTINSKÝ, Jiří. *Obecná a anorganická chemie*. 2. nezměněné vydání. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989, s. 569.

1.1.3 Výskyt zinku

Prvky 12. skupiny nejsou v přírodě příliš hojně zastoupeny. Jejich úložiště jsou již z velké části odhalena a zmapována. Zinek se vyskytuje ve formě nerostů, kromě něj nacházíme ve stejných rudách také stopové množství kadmia. Zinek je zastoupen jako sfalerit, ve starší literatuře je označován jako blejno zinkové (ZnS), smithsonit neboli kalamín ZnCO_3 , willemit Zn_2SiO_4 , zinkit ZnO atd.

1.1.4 Výroba zinku

Zinek se získává průmyslově především z rud uhličitanu a sulfidu. Tyto rudy se žíhají za vzniku oxidu zinečnatého, který se zredukuje koksem. Současně vznikající oxid siřičitý se přitom obvykle zachycuje a používá následně pro výrobu kyseliny sírové. Jiným způsobem výroby je využití elektrolytické metody. Další nežádoucí látky je možno oddělit frakční destilací.



1.1.5 Vlastnosti zinku

Zinek je bílý, lesklý, neušlechtilý a snadno matnoucí kov. Valenční sféra je charakterizována elektronovou konfigurací $4s^2 3d^{10}$. Stálý je tedy oxidační stav II. Prvek má 5 izotopů, za laboratorní teploty je poměrně křehký, teprve při 150°C se stává kujným, vře při 907°C . Na vzduchu je stálý, pokrývá se vrstvičkou oxidu zinečnatého, při žáru hoří modrým plamenem. V chemické laboratoři se používá díky svým vlastnostem k přípravě vodíku a jako redukční činidlo.⁴

Všechny kyseliny, které pevně vážou kyslík, i slabě koncentrované, vylučují v interakci s vodou a zinkem vodík. Čím čistší je zinek, tím pomaleji se rozpouští ve zředěných kyselinách, s výjimkou přidání platiny nebo jiného elektronegativního kovu.⁵ Několik kapek chloridu rtuťnatého velmi zpomalí rozpouštění zinku ve zředěné kyselině sírové, ale ne v kyselině octové.⁶ Fyzikální vlastnosti povrchu mají velký vliv; zvýšená drsnost povrchu je důležitá pro zvýšení rychlosti rozpouštění zinku. Leštěný nebo amalgamovaný zinek vytvoří na povrchu ochranný povlak z molekul vodíku.⁷

Jak kyselina sírová, tak i kyselina chlorovodíková urychlí vyloučení solí jiných kovů, např. sírany nebo chloridy Cr, Mn, Fe, Ag, Cu, Ni, Sn, Pb, Au a Pt. Soli Mg a Al zůstanou beze

⁴ COTTON, F. Albert, WILKINSON, Geoffrey. *Anorganická chemie*. Přeložili RNDr. Jiří Mašek, CSc. a Doc. RNDr. Lubor Jenšovský, CSc.. Praha : Academia, 1973, s. 169

⁵ MILLON (Pogg. 66, 449) in FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Krautd's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung 1*. Heidelberg : Carl Winterd' s Universitaetsbuchhandlung, 1911, s. 10. (překlad M. Štefka)

⁶ H. ROSE in FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Krautd's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung 1*. Heidelberg : Carl Winterd' s Universitaetsbuchhandlung, 1911, s. 10. (překlad M. Štefka)

⁷ D'ALMEIDA (Instit. 1861, 58) in FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Krautd's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung 1*. Heidelberg : Carl Winterd' s Universitaetsbuchhandlung, 1911, s. 10. (překlad M. Štefka)

změny. Zrychlení reakce vlivem kyselin se projevuje zejména na začátku reakce a rychle dosahuje maxima, nejvyšší je při absenci solí jiných kovů. Přidání 0,02 g NiSO₄ ke směsi ze 17 cm³ vody s 8 cm³ H₂SO₄ zvýší při 40 °C maximální rychlost reakce 38,87krát. Další množství solí mají menší nebo dokonce žádný vliv.⁸

1.1.6 Biologické vlastnosti zinku

Z biologického hlediska je zinek velmi významným prvkem pro živé organismy, pro něž je naprosto nepostradatelný.⁹ V těle dospělého jedince je obsah zinku odhadován na 2 g, přičemž toto množství je přítomno ve formě enzymů ve většině buněk těla. Dlouho se o účincích tohoto prvku nevědělo, právě díky uvedené nízké koncentraci v organismu. Dnes víme, že se uplatňuje například při protheosyntéze, konkrétně ve fázi replikace DNA. Zinek je přítomen v proteinech zodpovědných za určení dusíkatých bází a tedy regulování přenosu genetické informace v průběhu replikace. Za povšimnutí stojí jeho enzymové uplatnění v inzulínovém systému a také jako katalyzátoru na povrchu erytrocytů, kde se uplatňuje v procesu dýchání, kdy je oxid uhličitý uvolňován z tkání do plic podle rovnovážné reakce $CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$. Nedostatek zinku v těle je indikován zhoršením funkce imunitního systému, důležitý je také při růstu nehtů, kůže a tkání.

1.1.7 Jedovatost

Přestože je zinek, jak je uvedeno výše, pro živý systém nepostradatelnou složkou, soli zinečnaté působí v různém stupni leptavě (především chloridy). K letální intoxikaci postačuje v případě chloridu zinečnatého množství 3 až 5 g. Vzhledem k rozpustnosti zinku ve vodě, kontaktem s vodou se do ní totiž uvolňuje, je nevhodný k výrobě nádob na vaření nebo konzerv. Chemická otrava zinkem však nebyla doposud popsána.

1.1.8 Použití zinku

Zinek má rozsáhlé praktické využití. Jeho antikorozní účinky jsou uplatňovány u ochrany kovů. Metoda spočívá v pokrytí kovu zinkem. Nádobu nebo předmět se ponořuje do nádrže s rozpuštěným zinkem. Takto upravený povrch plechu je odolný proti atmosférické korozi, neboť zinek, jako méně ušlechtilý kov, se stává anodou, a proto se rozpouští, zatímco železo je katodou, a proto je chráněno.¹⁰

Při běžné teplotě zůstává zinek v suchém prostředí lesklý. V přítomnosti vody tvoří hydroxid, a za současného působení CO₂, hydratovaný uhličitán. Na pozinkované střeše v Mnichově

⁸ J. BALL (Chem. N. 74, (1896) 303; J. Chem. Soc. (London) 71, (1897) 641); SELMI (Ber. 12, (1879) 138, 13 (1880) 206, 14 (1881) 2295), GOURDON (Comp. rend. 76, 1250) in FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Krautd's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung I.* Heidelberg: Carl Winterd' s Universitaetsbuchhandlung, 1911, s. 11. (překlad M. Štefka)

⁹ KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek I.* 2. vydání. Brno: VUTIUM, 2001 s. 58.

¹⁰ KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek I.* 2. vydání. Brno: VUTIUM, 2001, s. 51 – 58.

zoxidovalo v průběhu 27 let 840 g na metr čtvereční. Zoxidovaná vrstva byla jen 0,01 mm silná.¹¹ Proužky z tenkého pozinkovaného plechu, které se nacházely po dobu pěti měsíců na zdi na severní straně, vytvořily podle G. T. MOODYHO¹² semikrystalickou krustu, která odpovídá sušené sloučenině $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$. Atmosférická koroze zinku není tedy přímou oxidací kovu, ale změnou z důvodu expozice CO_2 , protože zinek v nasyceném roztoku kyseliny uhličitě vylučuje vodík a vytváří uhličitán zinečnatý, který při zahřívání anebo spolupůsobení vzduchu a při odpařování přechází v $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$.¹³

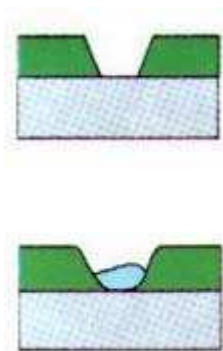
Elektrochemických vlastností zinku se využívá při výrobě galvanických článků, kdy jednou z elektrod je zinek. Vysoce kapacitních článků se docílí kombinací zinku a stříbra.¹⁴

Dále se využívá zinku jako přísady do slitin kovů, čímž se pozitivně upravují jejich výchozí vlastnosti. Slitina niklu, mědi a zinku je prodávána pod komerčním označením alpaka.¹⁵ Její stříbrolesklý stálý vzhled (nepodléhá černání jako stříbro) ji předurčuje k výrobě dekorativních předmětů.

Další slitinou kovů, v nichž figuruje zinek, je mosaz (60 % Cu ; 40 % Zn; častá příměs Pb).

Pro svou snadnou opracovatelnost a vysoký lesk, včetně odolnosti proti vodě, se nejčastěji používá na výrobu armatur. Mosaz ovšem nedisponuje příliš velkou chemickou odolností. Slitina odolná solím, mořské vodě a solance, je označována jako delta kov (Cu+Zn s přísadou 1 % Mn), a proto se používá při výrobě lodí a chladících rozvodných potrubí.

V České republice se pozinkuje přibližně 70 tisíc tun oceli, což činí něco málo přes 1 % evropské produkce. Přitom produktivita práce českých zinkoven je srovnatelná se zinkovnami v Dánsku, Norsku, Švédsku a Švýcarsku.¹⁶



Obrázek č. 1: Chování pozinkovaného materiálu

¹¹ PETTENKOFER (Polyt. J. 145, 296; J. B. 1856, 788). Srov. BOLZANO (Dingl. 173, 107) in FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Krautd's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung I.* Heidelberg : Carl Winterd' s Universitaetsbuchhandlung, 1911, s. 9. (překlad M. Štefka)

¹² (Proc. Chem. Soc. 19, (1903) 273) in FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Krautd's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung I.* Heidelberg : Carl Winterd' s Universitaetsbuchhandlung, 1911, s. 9. (překlad M. Štefka)

¹³ FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Krautd's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung I.* Heidelberg : Carl Winterd' s Universitaetsbuchhandlung, 1911, s. 9. (překlad M. Štefka)

¹⁴ GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemie prvků : Svazek II.* 1. vydání. Praha : Informatorium, 1993, s. 1491.

¹⁵ KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek I.* 2. vydání. Brno : VUTIUM, 2001, s. 58.

¹⁶ Zinkovna [online]. 2004 [cit. 2010-05-08]. Dostupné z WWW: <<http://www.zinkovna.cz/>>.

Zinkový povlak - vytvoří se elektrochemický článek. Zinek v okolí poškození oxiduje, oxidační produkty se vyloučí na povrchu oceli a chrání ji. Ocel je chráněna i proto, že v kontaktu se zinkovým povlakem je katodou.¹⁷

1.1.9 Anorganické sloučeniny

1.1.9.1 Oxid zinečnatý (ZnO)

Jedná se o bílý, ve vodě nerozpustný prášek, který po zahřátí žloutne a zpětným ochlazením získává původní zabarvení. Za vysoké teploty sublimuje, tj. přechází přímo ze skupenství pevného do skupenství plynného. Rozpouští se ve zředěných kyselinách a roztocích hydroxidů, jedná se tedy o amfoterní oxid. Laboratorně se dá oxid zinečnatý připravit termickým rozkladem hydroxidu zinečnatého, uhličitanu zinečnatého nebo dusičnanu zinečnatého.



Průmyslová výroba spočívá ve spalování zinku.

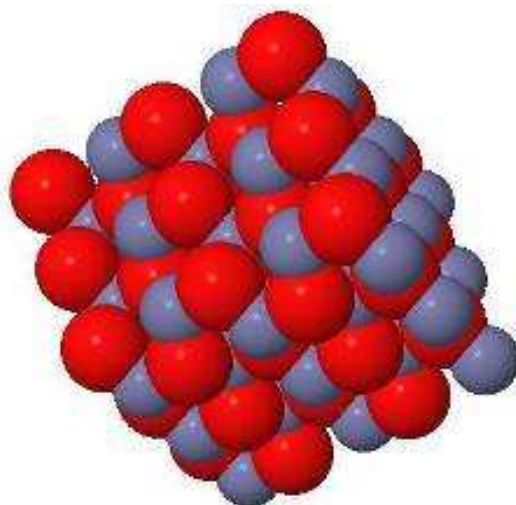


Komerčně je znám pod názvem zinková běloba, z čehož plyne i jeho využití. Používá se jako bílá barva, jež se vyznačuje stálostí proti účinkům slunečního záření. Oxid zinečnatý je dále používán jako příměs do kaučukových směsí a také v lékařství, kde nachází uplatnění jako zásyp.

Tabulka č. 1: Fyzikální vlastnosti ZnO

Molární hmotnost	81,3794 g.mol ⁻¹
Teplota tání	1975±25 °C
Index lomu	2,004

¹⁷ Zinkovna [online]. 2004 [cit. 2010-05-08]. Dostupné z WWW: <<http://www.zinkovna.cz/>>.



Obrázek č. 2: Prostorové uspořádání atomů molekuly ZnO

1.1.9.2 Síran zinečnatý ($ZnSO_4$)

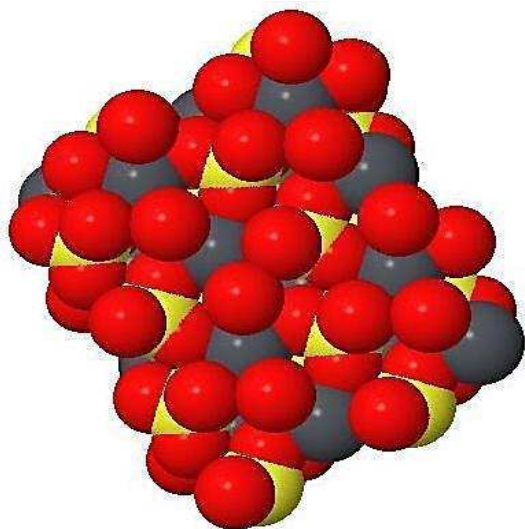
Nejčastěji se vyskytuje ve formě heptahydrátu $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (bílá skalice). Získává se ze zinkové rudy goslaritu. Látka je snadno rozpustná ve vodě, její bílé sklovité krystaly na vzduchu zvětrávají. Při zahřívání na teplotu $450\text{ }^\circ\text{C}$ se připraví bezvodá sůl. Při vyšších teplotách dochází k rozkladu na oxid zinečnatý a oxid sírový. Průmyslově se síran zinečnatý používá k výrobě litoponu, což je sloučenina sulfidu zinečnatého a síranu barnatého, jako pigmentu při výrobě produktů z pryže, plastu a těsnících hmot. Dále se dá využít při zpracování umělého hedvábí, postřiku zemědělských kultur a v neposlední řadě jako oční kapky v lékařství.

Připravuje se rozpouštěním zinku, oxidu zinečnatého nebo hydroxidu zinečnatého ve zředěné kyselině sírové. Z roztoku poté $ZnSO_4$ krystalizuje jako heptahydrát.



Tabulka č. 2: Fyzikální vlastnosti $ZnSO_4$

Molární hmotnost	$161,4380\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Teplota tání	$100\text{ }^\circ\text{C}$, bezvodý $280\text{ }^\circ\text{C}$
Index lomu	1,457 ; 1,480 ; 1,484



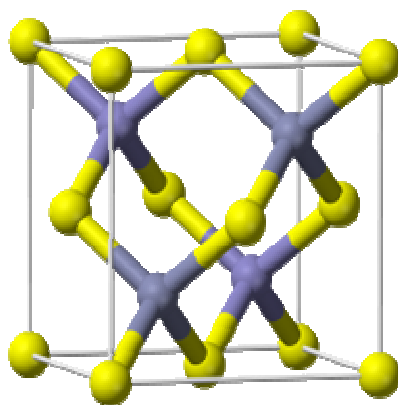
Obrázek č. 3: Prostorové uspořádání atomů molekuly ZnSO_4

1.1.9.3 Sulfid zinečnatý (ZnS)

Krystalizuje jako kubický sfalerit, dříve nazývaný blejno zinkové nebo hexagonální wurtzit. Jedná se o nejrozšířenější zinkovou rudu. Sulfid zinečnatý obsahující stopy mědi nebo manganu vykazuje po expozici krátkodobým zářením fosforescenci. Ve směsích se síranem barnatým tvoří bílý pigment pozorovaný také u oxidu zinečnatého, tzv. litopon. Průmyslově se využívá této komponenty jako katalyzátoru při syntéze metanolu.

Tabulka č. 3: Fyzikální vlastnosti ZnS

Molární hmotnost	$97,4400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Teplota tání	$1650 \text{ }^\circ\text{C}$
Index lomu	sfalerit 2,356 ; wurtzit 2,378



Obrázek č. 4: Strukturální vzorec ZnS

1.1.9.4 Uhličitan zinečnatý ($ZnCO_3$)

Jedná se o bílou nerozpustnou látku, která se v přírodě vyskytuje jako minerál kalamín (evropské označení) nebo těž smithsonite (americká terminologie). Častý je v sedimentech jako výsledek oxidace sfaleritu. Velká naleziště jsou v Kanadě, USA a Austrálii. U nás je možné uhličitan nalézt v oblasti Příbramska a Nové Vsi u Rýmařova. Srážením zinečnatých solí alkalickými uhličitany získáme jejich směs, která se snadno rozkládá teplem za vzniku čistého oxidu zinečnatého. Průmyslově se uhličitan zinečnatý používá k výrobě barev (běloba), dále také ve farmaceutickém průmyslu a v lékařství k přípravě kožních mastí a zásypů.

Tabulka č. 4: Fyzikální vlastnosti $ZnCO_3$

Molární hmotnost	125,3890 g.mol ⁻¹
Teplota tání	330 °C
Index lomu	1,818 ; 1,618

1.1.9.5 Kyanid zinečnatý ($Zn(CN)_2$)

Je bílá práškovitá látka, nerozpustná ve vodě, lihu, snadno se rozpouští v roztocích kyanidů za vzniku kyanozinečnanů. Sloučenina je toxická, přesto má v ojedinělých případech využití v lékařství, běžně se průmyslově používá ke galvanickému pokovování.

Pro halogenidy zinku všeobecně platí, že se jedná o látky hygroskopické a s výjimkou fluoridu dobře rozpustné ve vodě. Ve všech případech s výjimkou jodidu zinečnatého, který je nažloutlý, se jedná o bílé krystalické látky. V roztoku tvoří podvojně, adiční i komplexní sloučeniny. Pomocí elektronové difrakce bylo dokázáno, že halogenidy s obecným vzorcem ZnX_2 , kde $X = Cl, Br, I$ mají v plynné fázi strukturu lineární, tedy $X-Zn-X$.¹⁸ Poměrně snadno se všechny výše uvedené halogenidy zinku dají připravit neutralizací příslušné kyseliny. Při zahřívání $ZnCl_2$ v pecích byla připravena J. R. Glauberem koncentrovaná kyselina chlorovodíková.

1.1.9.6 Chlorid zinečnatý ($ZnCl_2$)

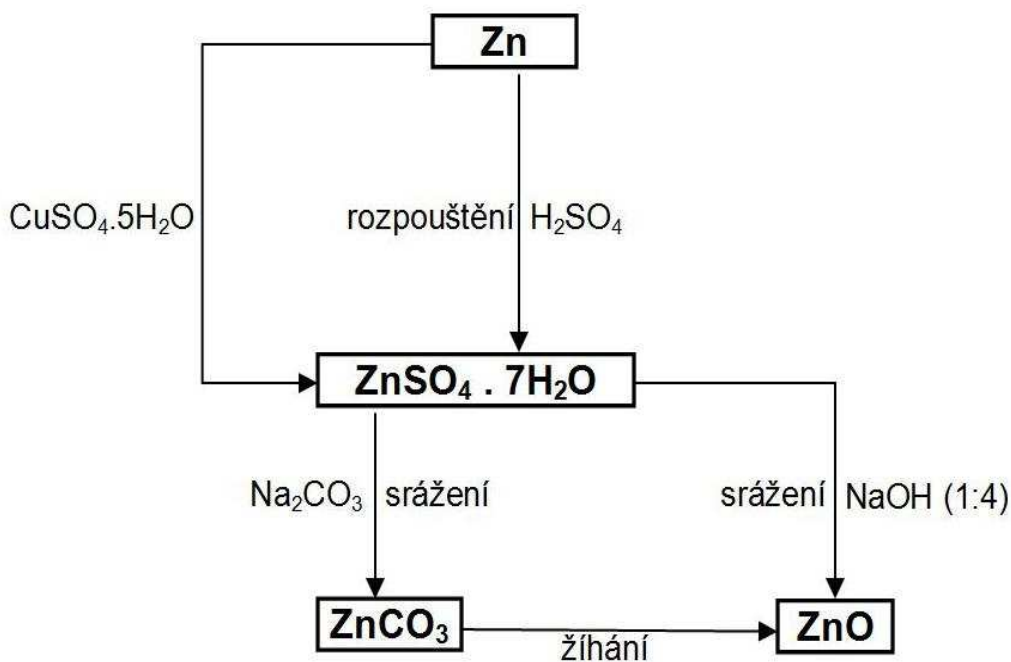
Vyskytuje se ve formě bílých krystalků nebo tyčinek, snadno se rozpouští ve vodě, alkoholu, glycerolu, acetonu, pyridinu. Na pokožku a sliznice působí silně leptavě, vyšší dávky vyvolávají zánět ledvin a poškození srdce. Letální dávka bývá udávána v rozmezí 1 až 10 g. Jeho koncentrovaný roztok rozpouští celulózu, není jej tedy možné filtrovat přes papírový filtr. Chlorid zinečnatý je silně hygroskopický, čehož je využíváno průmyslově. Dále nachází uplatnění při potisku tkanin, při naleptávání kovů při pájení, při impregnaci dřeva před plísněmi, s přídavkem oxidu zinečnatého tuhne na pevnou hmotu (tmel). Připravuje se rozpouštěním sulfidu zinečnatého nebo zinkových odpadů v kyselině chlorovodíkové.



¹⁸ GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemie prvků : Svazek II.* 1. vydání. Praha : Informatorium, 1993 str. 1502

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část této práce si klade za cíl vytvořit návod přípravy řady tří po sobě jdoucích sloučenin zinku. Záměrně byly vybírány takové reakce, které svou náročností splňují požadavky kladené na studenty chemické fakulty ve druhém semestru 1. ročníku bakalářského studia v laboratorním praktiku z anorganické chemie. Zohledněna byla především technická vybavenost laboratoře, hodinová dotace předmětu, bezpečnost práce. Rovněž bylo dbáno na výběr chemikálií, které svým charakterem co nejméně poškozují životní prostředí. Tento návod může být případně využit k nahrazení jiné úlohy, která toto kritérium nesplňuje.



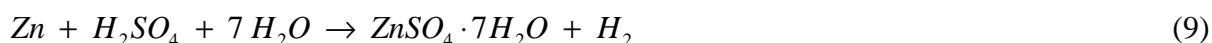
Obrázek č. 5: Schéma prováděných reakcí

2.1 Příprava heptahydrátu síranu zinečnatého ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Heptahydrát síranu zinečnatého je bílá krystalická látka, která je velmi dobře rozpustná ve vodě (V_0 107,51 g; V_{100} 390,1 g) a glycerolu, prakticky nerozpustná je v etanolu. Teplota tání je 100 °C, při zahřívání nad teplotu 280 °C dochází k odštěpení všech sedmi molekul vody.

2.1.1 Příprava $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reakcí s H_2SO_4

Bílá skalice byla připravována reakcí kovového zinku se zředěnou kyselinou sírovou. Použit byl běžně dostupný zinek ve formě prášku a zinek ve formě granulí, které byly taveny nad kahanem. Proces přípravy se v závislosti na použité formě nepatrně liší. Postupy s každou formou byly několikrát opakovány. Rozpouštění zinku v H_2SO_4 probíhá různou rychlostí v závislosti na čistotě kovu.¹⁹



Teoretický výtěžek:

$$m_{\text{teor.}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{m(\text{Zn})}{A_r(\text{Zn})} = 287,54 \cdot \frac{13,00}{65,38}$$

$$m_{\text{teor.}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 57,17 \text{ g}$$

Tabulka č. 5: Výtěžky a výtěžnost $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Číslo pokusu	Navážka [g]	Výtěžek [g]	Výtěžnost [%]
1	13,00	23,90	41,81
2	13,00	31,80	55,62

Nízká výtěžnost reakce byla způsobena vysokou rozpustností bílé skalice ve vodě. O něco vyššího výtěžku bylo docíleno ve druhém případě, kdy vzorek nebyl filtrován na fritě, ale ponechán přímo k volné krystalizaci. Nezanedbatelné množství produktu však zůstávalo v obou případech i přes precizní práci na laboratorním skle, ve kterém byl produkt připravován.

¹⁹ DE LA RIVE (Ann. Chim. Phys. 43, (1830) 425) in FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Kraut's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung I.* Heidelberg : Carl Winter's Universitaetsbuchhandlung, 1911, s. 11. (překlad M. Štefka)

Pracovní postup s využitím granulovaného zinku:

V aparatuře se zpětným chladičem bylo v roztoku 10% H₂SO₄ navýšené o 10 % rozpuštěno stechiometrické množství granulovaného zinku. Směs byla zahřívána do vymizení bílé pěny indikující uvolňující se H₂. Nezareagovaný zinek byl odfiltrován přes skládaný filtr. Roztok byl poté zahuštěn ke krystalizaci a filtrován na fritě. Preparát byl dosušen v sušárně při teplotě 60 °C.

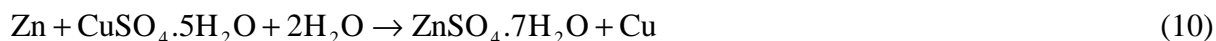
Pracovní postup s využitím zinku upraveného natavením nebo zinku práškového:

V aparatuře se zpětným chladičem bylo v roztoku 10% H₂SO₄ navýšené o 10 % rozpuštěno stechiometrické množství komerčního zinku, upraveného natavením nad kahanem. Směs byla zahřívána do vymizení bílé pěny indikující uvolňující se H₂. Nezareagovaný zinek byl rozpuštěn malým přídatkem koncentrované HNO₃, roztok zahuštěn ke krystalizaci a odfiltrován na fritě za sníženého tlaku. Vzniklý preparát byl ponechán k dosušení při laboratorní teplotě.

Chemicky čistý zinek se ve zředěných kyselinách rozpouští proto tak špatně, protože při ponoření do roztoku je ihned obklopen vznikajícím vodíkem, který další působení kyseliny inhibuje.²⁰ Čistý zinek s dokonale hladkým povrchem nebude delší dobu se zahřátou zředěnou H₂SO₄ reagovat; přidání H₂O₂ nebo HNO₃ podporuje reakci zinku.²¹

2.1.2 Příprava ZnSO₄·7H₂O reakcí s CuSO₄·5H₂O

Heptahydrát síranu zinečnatého byl připravován tzv. cementací, reakcí kovového zinku s modrou skalicí (CuSO₄·5H₂O). Zinek byl k dispozici ve formě komerčně dodávaných granulí a prášku. S využitím znalostí o chemické kinetice byly granule dále taveny nad kahanem a proces přípravy s takto upravenými granulemi opakován. Výsledný pracovní postup se pak v závislosti na použité formě zinku v bodě přípravy vodného roztoku bílé skalice liší.



Teoretický výtěžek:

$$m_{\text{teor.}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{m(\text{Zn})}{A_r(\text{Zn})} = 287,54 \cdot \frac{13,10}{65,38}$$

$$m_{\text{teor.}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 57,61 \text{ g}$$

²⁰ J. M. WEEREN (Ber. 24, (1891) 1785) in FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Krautd's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung 1*. Heidelberg : Carl Winterd' s Universitaetsbuchhandlung, 1911, s. 11. (překlad M. Štefka)

²¹ FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Krautd's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung 1*. Heidelberg : Carl Winterd' s Universitaetsbuchhandlung, 1911, s. 11. (překlad M. Štefka)

Tabulka č. 6: Výtěžky a výtěžnost $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ²²

Číslo pokusu	Navážka [g]	Výtěžek [g]	Výtěžnost [%]
1	13,10	14,80	25,69
2	13,10	19,10	33,15

Nízké výtěžky obou reakcí jsou vysvětlitelné velkou rozpustností bílé skalice ve vodě. Ta setrvává ve filtrátu, což se projevilo vysrážením $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ po promytí vzorku etanolem. Část výtěžku zůstávalo na stěnách kádinky a dalších nádob, ve kterých byla bílá skalice připravována. Faktorem podílejícím se na výtěžnosti reakce může rovněž být teplota filtrovaného roztoku. Tu se nemuselo podařit udržet po celou dobu procesu filtrace na teplotě 0 °C, tedy teplotě, kdy je rozpustnost za daných podmínek nejnižší.

Pracovní postup pro granulovaný zinek:

Vypočítané množství modré skalice bylo rozpuštěno v množství destilované vody vypočítaném pro nasycený roztok, navýšeném o 10 %. Pro urychlení rozpouštění byla kádinka jemně zahřívána za stálého míchání asi na 60 °C. Do zahřátého roztoku byly nasypány navážené plíšky zinku. Navážka kovového zinku byla volena ve 25% přebytku, čímž bylo docíleno úplného vyloučení mědi z roztoku, což je indikováno odbarvením. Z roztoku byla odfiltrována měď, matečný roztok síranu zinečnatého byl zahuštěn ke krystalizaci a filtrován za sníženého tlaku. Filtrát byl ponechán k volné krystalizaci, krystaly promyty etanolem a ponechány k doschnutí a následnému zvažení při laboratorní teplotě.

Pracovní postup pro zinek upravený natavením:

Příprava roztoku modré skalice byla provedena obdobným způsobem jako při použití ostatních forem kovu. Zinek byl nejprve roztaven nad kahanem, následně navážené množství v 70% nadbytku bylo kvantitativně převedeno do roztoku. Roztok bylo nutné mírně zahřívát a neustále míchat. Po odbarvení byl odfiltrovaný roztok zahuštěn ke krystalizaci a filtrován za sníženého tlaku. Vzhledem k vysoké rozpustnosti bílé skalice ve vodě, byl preparát promýván etanolem. Výtěžek byl ponechán na hodinovém skle k volnému dosušení.

Pracovní postup pro práškový zinek:

Odpovídající množství $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v destilované vodě. Pro větší rozpustnost při vyšší teplotě byl roztok krátce povařen. Práškový zinek v 20% přebytku byl přidáván po malých dávkách za stálého míchání. Do roztoku byla přidávána koncentrovaná kyselina sírová tak, aby bylo udržováno pH roztoku v slabě kyselé oblasti. Po odbarvení byl

²² Naměřená data byla získána na základě ověření pracovních postupů pro zinek upravený natavením a zinek práškový.

roztok zbaven vyloučené mědi filtrací, zahuštěn ke krystalizaci a filtrován přes fritu. Získaný preparát byl ponechán k dosušení při laboratorní teplotě a zvážen na laboratorních vahách.

2.2 Příprava oxidu zinečnatého (ZnO)

Oxid zinečnatý je bílý hexagonálně krystalizující s vysokou teplotou tání 1975 ± 25 °C, ve vodě prakticky nerozpustný, rozpustný v kyselinách i zásadách, nerozpustný v amoniakálním roztoku.

2.2.1 Příprava ZnO ze $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ za vzniku meziprojektu $ZnCO_3$

Oxid zinečnatý byl připravován reakcí bílé skalice s uhličitánem sodným za vzniku sraženiny $ZnCO_3$, která sedimentuje na dně reakční nádoby. Termickým rozkladem při teplotě 300 °C vzniká ZnO a do ovzduší se uvolní CO_2 .



Teoretický výtěžek:

$$m_{\text{teor.}}(ZnCO_3) = M_r(ZnCO_3) \cdot \frac{m(ZnSO_4 \cdot 7H_2O)}{M_r(ZnSO_4 \cdot 7H_2O)} = 125,39 \cdot \frac{23,90}{287,54}$$

$$m_{\text{teor.}}(ZnCO_3) = 10,42 \text{ g}$$

$$m_{\text{teor.}}(ZnO) = M_r(ZnO) \cdot \frac{m(ZnCO_3)}{M_r(ZnCO_3)} = 81,38 \cdot \frac{10,42}{125,39}$$

$$m_{\text{teor.}}(ZnO) = 6,76 \text{ g}$$

Tabulka č. 7: Výtěžky a výtěžnost $ZnCO_3$

Číslo pokusu	Navážka [g]	Výtěžek [g]	Výtěžnost [%]
1	23,90	9,30	89,42
2	20,00	8,20	94,04

Výtěžnost reakce byla vysoká. Rozdíl oproti vypočítanému množství byl zapříčiněn přípravou dané sloučeniny. Část výtěžku i při použití jemnějšího filtračního papíru setrvala v roztoku. Rovněž při dekantaci zřejmě došlo k nepatrné ztrátě při odlévání roztoku do výlevky.

Tabulka č. 8: Výtěžky a výtěžnost ZnO

Číslo pokusu	Navážka [g]	Výtěžek [g]	Výtěžnost [%]
1	5,65	5,30	93,81
2	6,76	6,50	96,15

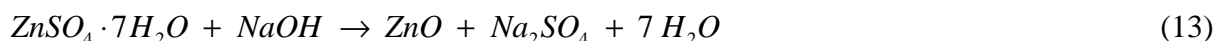
Odchylka od stechiometrického množství je způsobena faktem, že již vstupní navážka nedosahuje 100 %, ale hodnoty nižší. Na zkreslení výsledku se rovněž podílí přesnost laboratorních vah (v našem případě s přesností na 0,1 g), kdy výsledek může být zatížen i touto chybou.

Pracovní postup:

Nejprve byl připraven roztok uhličitanu sodného jeho rozpuštěním v destilované vodě. Do druhé kádinky byl připraven roztok stechiometrického množství $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Roztok síranu byl zahřát k varu, aby se zcela rozpustil. Za tepla byly roztoky smíchány, vyloučený ZnCO_3 klesal na dno. Po filtraci za sníženého tlaku přes Büchnerovu nálevku byl preparát žhán v železném kelímku až do vzniku oxidu zinečnatého, tj. žlutá práškovitá látka, která ochlazením bělá.

2.2.2 Příprava ZnO ze $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reakcí s NaOH

Reakcí $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ s NaOH v molárním poměru 1 : 4 byl připraven oxid zinečnatý. Dodržením výše uvedeného molárního poměru byla zajištěna eliminace vzniku meziprojektu $\text{Zn}(\text{OH})_2$ s bodem rozkladu 125 °C. Síran sodný, který také vzniká, byl odstraněn opakovanou dekantací.



Teoretický výtěžek:

$$m_{\text{teor.}}(\text{ZnO}) = M_r(\text{ZnO}) \cdot \frac{m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M_r(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} = 81,38 \cdot \frac{20,00}{287,54}$$

$$m_{\text{teor.}}(\text{ZnO}) = 5,66 \text{ g}$$

Tabulka č. 9: Výtěžky a výtěžnost ZnO

Číslo pokusu	Navážka [g]	Výtěžek [g]	Výtěžnost [%]
1	5,40	4,10	75,93
2	5,66	4,90	86,57

Použitím $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a NaOH jako činidel bylo zajištěno, že konečný produkt reakce nezahrnuje pouze ZnO, ale také významné procento $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Hydroxid zinečnatý hraje roli jako meziprodukt, který se při dlouhodobém zahřívání rozkládá za vzniku ZnO a vody. Na základě výše uvedeného zjištění byla vyzkoušena nová metoda syntézy ZnO pomocí jednofázové reakce $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a NaOH. Existenci vzniku $\text{Zn}(\text{OH})_2$ v konečném produktu je možno eliminovat zvýšením podílu NaOH. Čistý ZnO se připraví pomocí jednofázové reakce $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a NaOH v molárním poměru 1 : 4 při pokojové teplotě.²³

Pracovní postup:

V destilované vodě zahřáté přibližně na 60 °C byl rozpuštěn $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Paralelně byl připraven roztok hydroxidu sodného v molárním poměru 1 : 4 vzhledem k bílé skalici. Po smíchání roztoků byla provedena několikanásobná dekantace do vymizení důkazu síranových aniontů. Vyloučený nerozpustný oxid zinečnatý byl přefiltrován za sníženého tlaku přes Büchnerovu nálevku a ponechán k dosušení v sušárně na preparáty při teplotě 100 °C. Po ochlazení byl oxid zinečnatý zvážen. K úplnému vyloučení možné přítomnosti $\text{Zn}(\text{OH})_2$ byl preparát žihán v železném kelímku. Na závěr byla opět stanovena hmotnost preparátu a porovnána.

²³ ZHU, Yan; ZHOU, Yingxue . *Springerlink* [online]. 2008-08-01 [cit. 2010-04-08]. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method. Dostupné z WWW: <<http://www.springerlink.com/content/16vg617258786t07/>>. ISSN 0947-8396(Print)1432-0630(Online).

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Heptahydrát síranu zinečnatého ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Heptahydrát síranu zinečnatého je možno laboratorně připravit dvěma způsoby. Obě metody přípravy využívají jako výchozí látku komerčně dostupný zinek ve formě granulí, natavených plíšků nebo prášku. První způsob je reakce se zředěnou H_2SO_4 , ve druhém případě se pak jedná o cementaci mědi zinkem.

3.1.1 Příprava $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reakcí s H_2SO_4

Byla sestavena aparatura se zpětným chladičem, do varné baňky o objemu 500 cm^3 naváženo 13 g zinku a přidán varný kamínek. K němu bylo přidáno přes chladič odměřené množství 10% kyseliny sírové v 10% nadbytku a zahříváno tak dlouho, až téměř veškerý zinek zreagoval (nezreagovaný zinek byl odstraněn přidavkem $2,5 \text{ cm}^3$ koncentrované HNO_3). Roztok byl zahuštěn ke krystalizaci, ochlazen nejprve pod tekoucí vodou, následně dochlazen ledem a solí na teplotu $0 - 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Vyloučený síran zinečnatý heptahydrát byl zfiltrován na fritě za sníženého tlaku a promýván 10 cm^3 etanolu. Vzorek byl sušen při laboratorní teplotě.

3.1.1.1 Granulovaný zinek

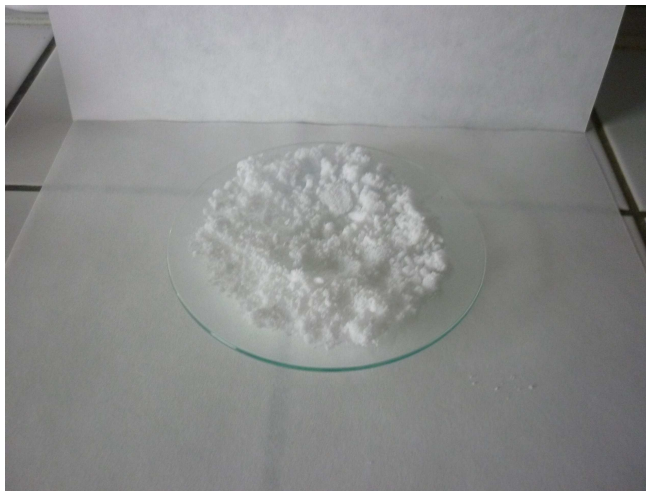
Reakce probíhala i přes zahřívání pomalu. Směs byla zahřívána 180 minut, došlo ke zreagování přibližně 50% navážky, i když byl ve směsi nadbytek kyseliny sírové. Přestože zinek jevil ochotu nadále reagovat, vznikající vodík reakci zpomalil. Při laboratorní přípravě nebyla přidávána žádná kyselina směřující k eliminaci nezreagovaného kovu. Uspokojivý výsledek pokusu s přidavkem HNO_3 nelze tedy vyloučit.

3.1.1.2 Zinek upravený natavením

Reakce probíhala pozvolna, při intenzivním zahřívání přecházela v bouřlivější průběh. Z tohoto důvodu bylo zahřívání opakovaně přerušováno. Směs byla zahřívána přibližně 150 minut. Odstranění zbytkového zinku proběhlo přidavkem koncentrované HNO_3 , v chladiči byly patrné hnědé dýmy vzniklého NO_2 .

3.1.1.3 Zinek ve formě prášku

Průběh přípravy viz. kapitola 3.1.1.2.



Obrázek č. 6: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ připravený reakcí Zn s H_2SO_4 (Foto: M. Štefka)

3.1.2 Příprava $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reakcí s $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Ve 150 cm³ destilované vody zahřáté na 60 °C a okyselené několika kapkami koncentrované H_2SO_4 bylo rozpuštěno 49,6 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, přidáno 13,0 g zinkových plíšků (rozklepání bylo třeba věnovat zvýšenou pozornost). Za občasného míchání bylo vyčkáno do odbarvení roztoku. Vyloučená měď byla odfiltrována za sníženého tlaku přes Büchnerovu nálevku (měď byla uchována pod vodou) a matečný roztok zahuštěn ke krystalizaci, což bylo indikováno vznikem bílých krystalů na dně reakční nádoby. Směs byla ochlazená pod tekoucí vodou a ledem se solí na teplotu 0–2 °C. Vyloučené krystaly bílé skalice byly filtrovány za sníženého tlaku a následně promývány 15 cm³ etanolu. Vzorek byl rozprostřen na filtračním papíře podloženém Petriho miskou a sušen pod infralampou. Bylo třeba dodržet vhodnou vzdálenost od zdroje záření, aby nedošlo ke znehodnocení preparátu.



Obrázek č. 7: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ připravený cementací (Foto: M. Štefka)

3.1.2.1 Práškový zinek

Reakce zinku probíhala ve dvou krocích. Zinek reagoval v tomto případě velmi ochotně, bylo nutné jej přidávat po malých dávkách. Reakce měla exotermní charakter, objevilo se bílé pění (uvolňující se H_2). Zprvu reakce využívala vlastní acidity roztoku, po proběhnutí první fáze cementace se reakce zastavila. Bylo třeba roztok následně okyselit, aby mohla proběhnout druhá fáze (ve slabě kyselé oblasti pH probíhala reakce zinku s H_2SO_4 podle rovnice [9]). V případě překyselení reakce mohlo dojít opět k jejím pozastavení, rovněž bylo nezbytné zabezpečit dostatečné množství vody (při navážce 13 g je vhodné volit kádinku přibližně o objemu 400 cm^3), abychom se vyvarovali vzniku nasyceného roztoku modré skalice.

3.1.2.2 Zinek upravený natavením

V tomto případě bylo využito zákona reakční kinetiky, kde zvětšením reakčního povrchu přispíváme ke zrychlení chemické reakce. Natavením zinku bylo dosaženo vzniku velkých kapkovitých útvarů s poměrně velkou plochou, také došlo k narušení kompaktního povrchu. Reakce probíhala poměrně snadno přibližně v prvních dvaceti minutách, později docházelo k jejímu útlumu. Ačkoliv byl roztok okyselen, reakce se již znovu nerozběhla. Uspokojivého výsledku bylo dosaženo permanentním mícháním a pravidelným a hlavně opakovaným zahříváním, které ovšem bylo nad časovou dotaci praktika.

3.1.2.3 Granulovaný zinek

Granulovaný zinek disponuje kompaktní plochou, značně inertní vůči působení 10% kyseliny. Tento fakt byl upraven jejím rozklepáním. Z časového hlediska ovšem doba potřebná na reakci byla shodná, ať již byl zinek upraven či ne. Čas věnovaný rozklepání byl roven času, o který byla reakce rychlejší. Výše popsaná reakce vedla ke vzniku bílé skalice, ovšem z časového hlediska za dobu vysoce převyšující šest hodin určených ke splnění úkolu.

3.1.3 Kontrola čistoty

Kontrola čistoty $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ byla založena na měření teploty tání pomocí automaticky vyhřívávaného bodotávku. Kapilára naplněná vzorkem byla spolu s referenční vložena do vyhřívací komůrky, která byla pomocí ovládacích prvků přednastavena na požadovanou teplotu (v našem případě $90\text{ }^\circ\text{C}$). Startovacím tlačítkem bylo spuštěno vyhřívání s rychlostí $1\text{ }^\circ\text{C}$ za 1 minutu. Vyhřívání bylo ukončeno při prvním příznaku natavení nebo vytvoření menisku. Pro optimální stanovení bylo měření provedeno třikrát.

Tabulka č. 10: Kontrola čistoty $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Číslo pokusu	Teplota tání [°C]
1	95,30
2	95,60
3	95,90
Průměrná hodnota:	95,60

Tabelovaná hodnota teploty tání je $100\text{ }^\circ\text{C}$. Experimentálně naměřená hodnota byla o $4,40\text{ }^\circ\text{C}$ nižší. Vysvětlení můžeme hledat ve znečištění bílé skalice. Analyzovaný vzorek nemusel být zcela vysušený, rovněž mohla být ve vzorku příměs síranu zinečnatého hexahydrátu. Nezanedbatelná je také chyba lidského faktoru při vizuálním odčítání výše uvedené teploty.

3.2 Oxid zinečnatý (ZnO)

Oxid zinečnatý lze laboratorně připravit dvěma způsoby. Obě metody byly z hlediska náročnosti a časové dotace totožné, je tedy čistě na uvážení vedoucího praktik, kterou metodu přípravy pro studenty vybere.

3.2.1 Příprava ZnO ze $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ za vzniku meziprojektu ZnCO_3

V kádince o objemu 150 cm^3 bylo rozpuštěno ve 100 cm^3 destilované vody 20 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Proces rozpouštění byl urychlen zahřátím směsi asi na $60\text{ }^\circ\text{C}$. Dále byl připraven roztok Na_2CO_3 , který vznikl rozpuštěním stechiometrického množství uhličitanu sodného ve 150 cm^3 teplé vody. Oba vzorky byly opatrně slity dohromady, vyloučený uhličitan zinečnatý sedimentoval na dně kádinky o objemu 600 cm^3 . Roztok byl opakovaně dekantován, následně filtrován za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce. Preparát byl vyňat i s předem zvažným filtračním papírem a sušen jej při teplotě $90\text{ }^\circ\text{C}$ (Byla zvolena nižší teplota oproti standardním $100\text{ }^\circ\text{C}$, protože tato teplota je teplotou tání bílé skalice.). Po vychladnutí byl určen výtěžek ZnCO_3 . Preparát získaný v předchozí části návodu byl sbalen i s filtračním papírem do železného žíhacího kelímku a žíhán. Proces byl ukončen po spálení filtračního papíru. Obsah kelímku byl rozetřen ve třecí misce a opět žíhán asi 30 minut.



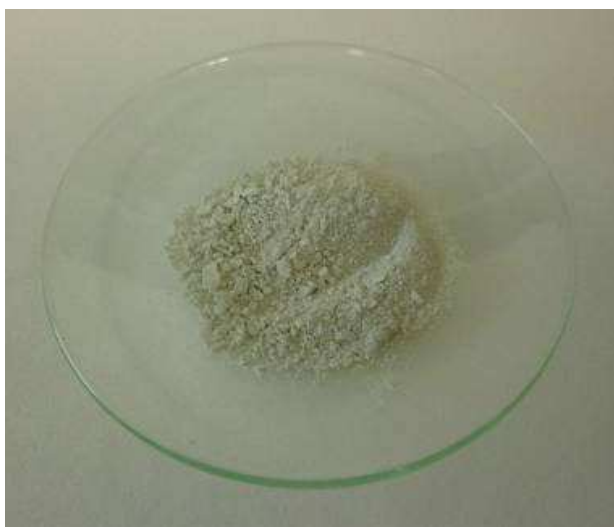
Obrázek č. 8: ZnO připravené rozkladem ZnCO_3 (Foto: M. Štefka)

3.2.2 Příprava ZnO ze $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reakcí s NaOH

V kádince o objemu 150 cm^3 bylo rozpuštěno $20 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v destilované vodě zahřáté na $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Byl navážen hydroxid sodný (NaOH), které byl ve čtyřnásobném molárním množství. Byl rozpuštěn v 50 cm^3 teplé destilované vody a oba roztoky byly následně slity. Takto vzniklá směs byla ještě krátce povařena. Vyloučené krystaly ZnO sedimentovaly na dně nádoby. Vzniklý roztok byl opakovaně dekantován až do vymytí síranových iontů, což bylo ověřeno kápnutím indikátoru BaCl_2 . Následně byla provedena filtrace za sníženého tlaku přes velkou Büchnerovu nálevku. Preparát byl usušen v sušárně při teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Poznámka:

Chceme-li se přesvědčit o nepřítomnosti Zn(OH)_2 , převedeme suchý preparát (bez filtračního papíru) do železného kelímku na žíhání a určíme hmotnost (vážíme i s kelímkem). Poté žíháme nad Mekerovým kahanem asi 20 minut a po ochlazení na laboratorní teplotu opět stanovíme hmotnost.



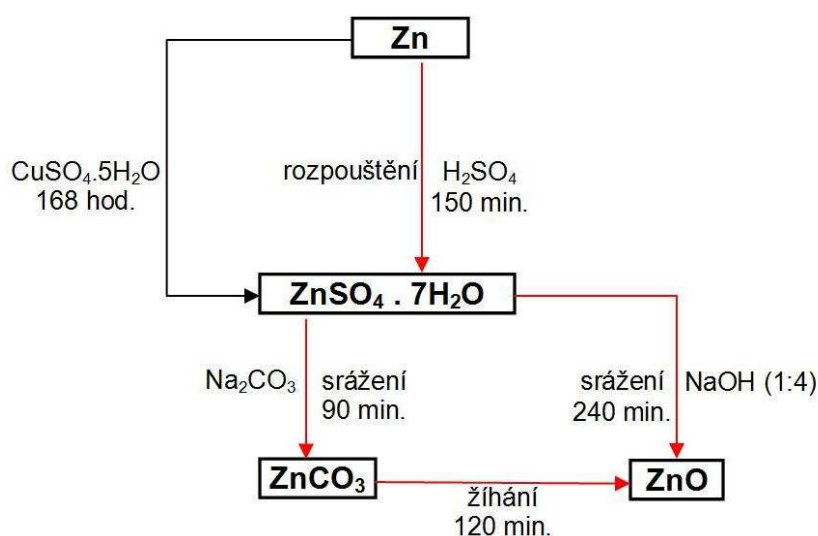
Obrázek č. 9: ZnO připravený reakcí s NaOH po opětovném vyžíhání nad kahanem (Foto: M. Štefka)

3.2.3 Kontrola čistoty

Připravené krystaly ZnO se barevně i strukturně shodovaly s komerčně dodávaným oxidem zinečnatým. Rovněž byla ověřena rozpustnost vzorku ve vodě, kyselinách a hydroxidech. Dle očekávání se vzorek ve vodě nerozpouštěl, naopak v kyselinách a hydroxidech ano. Kontrolu čistoty pomocí teploty tání nebylo vzhledem k její vysoké hodnotě (1975 ± 25 °C) a podmínkám laboratoře možno provést. S přihlédnutím ke shodě barvy, struktury a rozpustnosti s komerčním vzorkem byl preparát označen jako oxid zinečnatý.

3.3 Zhodnocení dosažených výsledků

Na přípravu tří po sobě jdoucích sloučenin zinku byl vybrán heptahydrát síranu zinečnatý ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) připravovaný reakcí s H_2SO_4 , dále oxid zinečnatý (ZnO) připravovaný reakcí bílé skalice s hydroxidem sodným nebo uhličitánem zinečnatým (ZnCO_3) jako meziproduktem. V tomto případě bylo možné uvažovat obě metody přípravy, protože z časového hlediska i z hlediska náročnosti jsou totožné. Bude tedy čistě záležet na rozhodnutí vyučujícího, kterou metodu přípravy studentům zadá.



Obrázek č. 10: Schéma prováděných reakcí

3.3.1 Příprava $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Příprava bílé skalice byla zvolena podle postupu uvedeného v kapitole 3.1.1, kdy reakce probíhala zcela bez problémů. Jako optimální se ukázal zinek natavený nebo práškový. Úplné zreagování zinku bylo zajištěno přidávkou koncentrované HNO_3 . Příprava reakcí zinku s modrou skalicí $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ popisovaná v kapitole 3.1.2 nebyla vybrána především z časového hlediska. Reakce probíhala velmi pomalu a neochotně, zreagovalo přibližně 50 % naváženého množství. Také z časového hlediska reakce vysoce přesahovala hodinovou dotaci praktika.

3.3.2 Příprava ZnO

Oxid zinečnatý byl připravován nezávisle postupem podle kapitoly 3.2.1 i kapitoly 3.2.2. První uváděná metoda vedla nejprve na nerozpustný meziprodukt uhličitan zinečnatý (ZnCO_3), který se termicky rozložil za vzniku námi požadované sloučeniny. Druhá cesta přípravy při dodržení molárního poměru $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a NaOH 1 : 4 směřovala k čistému ZnO jako produktu.

ZÁVĚR

Cílem této práce byla příprava tří po sobě následujících sloučenin zinku s cílem vypracování uceleného bloku laboratorních příprav pro studenty 1. ročníku bakalářského studia předmětu Praktikum z anorganické chemie II. V teoretické části práce byly popsány fyzikální vlastnosti, chemické vlastnosti a použití zinku i jeho nejběžnějších sloučenin. V experimentální části byl hledán optimální postup přípravy této řady sloučenin, který plně vyhovoval podmínkám laboratoře. U každého produktu byla také stanovena jeho čistota dostupnou metodou laboratoře anorganické chemie Fakulty chemické VUT v Brně.

Ve 3. kapitole Diskuze a závěr bylo provedeno vyhodnocení návodů přípravy tří po sobě jdoucích sloučenin zinku. Samotné návody pro posluchače fakulty včetně doplňujících pokynů a otázek ověřujících porozumění dané problematice jsou uvedeny v příloze této práce. Cíle práce byly splněny.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A ZNAČEK

$m_{\text{teoret.}}$	vypočítaná teoretická hmotnost
A_r	střední relativní atomová hmotnost
M_r	molární hmotnost
m	hmotnost

LITERATURA

BROWN, G. I. *Úvod do anorganické chemie*. Praha : SNTL Nakladatelství technické literatury, 1982. 330 s.

BŘEZINA, František, et al. *Chemické tabulky anorganických sloučenin*. 1. vydání. Praha : SNTL Nakladatelství technické literatury, 1986. 344 s.

COTTON, F. Albert, WILKINSON, Geoffrey. *Anorganická chemie*. Přeložili RNDr. Jiří Mašek, CSc. a Doc. RNDr. Lubor Jenšovský, CSc.. Praha : Academia, 1973. 1102 s.

DRÁPAL, Stanislav. *Struktura a vlastnosti materiálu I - Kovy*. 2. vyd. Praha : České vysoké učení technické, 1990. 223 s.

DRÁTOVSKÝ, Milan, et al. *Anorganická chemie : Příručka ke studiu a laboratorním cvičením*. 1. vyd. Praha : SPN, 1962. 278 s.

DRÁTOVSKÝ, Milan, EBERT, Miroslav, NASSLER, Jindřich. *Anorganická chemie I*. 3. vyd. Praha : Univerzita Karlova, 1989. 214 s.

DRÁTOVSKÝ, Milan, EBERT, Miroslav, NASSLER, Jindřich. *Anorganická chemie II*. 2. vyd. Praha : Univerzita Karlova, 1989. 373 s.

FRIEDHEIM, C. *Gmelin-Krautd's Handbuch der Anorganischen Chemie: Band IV. Abteilung 1*. Heidelberg : Carl Winterd' s Universitaetsbuchhandlung, 1911. 1056 s.

ENGELS, Siegfried, NOWAK, Alois. *Chemické prvky : Historie a současnost*. Přeložil Doc. RNDr. Lubor Jenšovský, CSc.. 1. vyd. Praha : SNTL, 1977. 368 s.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemie prvků : Svazek II*. 1. vydání. Praha : Informatorium, 1993. 1635 s. ISBN 80-85427-38-9.

JULÁKOVÁ, Eva. *Vscht* [online]. Praha : 2007 [cit. 2010-05-08]. Jak řešit problémy při psaní odborných textů . Dostupné z WWW: <<http://www.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Navod.pdf>>.

KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek I.* 2. vydání. Brno : VUTIUM, 2001. 208 s. ISBN 80-214-1875-3.

KLIKORKA, Jiří; HÁJEK, Bohumil; VOTINSKÝ, Jiří. *Obecná a anorganická chemie*. 2. nezměněné vydání. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury , 1989. 592 s.

KŮTEK, František. *Anorganická chemie II - pro posluchače FTBT*. 2. vyd. Praha : SNTL, 1985. 166 s.

KŮTEK, František. *Anorganická chemie II - pro posluchače FTBT*. 2. vyd. Praha : SNTL, 1986. 186 s.

KŮTEK, František. *Anorganická chemie III - pro posluchače FTBT*. Praha : SNTL, 1985. 134 s.

KŮTEK, František. *Anorganická chemie III : Kovy*. 1. vyd. Praha : SNTL, 1982. 134 s.

PETRŮ, František. *Anorganická chemie : Kovy a polokovy hlavních podskupin*. 5. vyd. Praha : SNTL, 1972. 116 s.

PILÁTOVÁ, I., KÁBELOVÁ, B., RICHTERA, L.: *Praktikum z anorganické chemie II.* 1. vyd. Brno : VUT FCH, 2006. 121 s. ISBN 80-214-3140-7.

WAGNER, Oktavian. *Lékařská chemie : Anorganická chemie*. 3. vyd. Praha : SPN, 1968. 258 s.

ZHU, Yan; ZHOU, Yingxue . *Springerlink* [online]. 2008-08-01 [cit. 2010-04-08]. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method. Dostupné z WWW: <<http://www.springerlink.com/content/16vg617258786t07/>>. ISSN 0947-8396(Print)1432-0630(Online).

Zinkovna [online]. 2004 [cit. 2010-05-08]. Dostupné z WWW: <<http://www.zinkovna.cz/>>.

PŘÍLOHA I

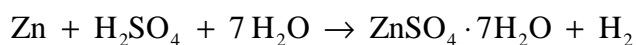
HEPTAHYDRÁT SÍRANU ZINEČNATÉHO

Chemický vzorec: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Vlastnosti:

Heptahydrát síranu zinečnatého je bílá krystalická látka, která je velmi dobře rozpustná ve vodě (V_0 107,51 g; V_{100} 390,1 g) a glycerolu, prakticky nerozpustná je v etanolu. Teplota tání je 100 °C, při zahřívání nad teplotu 280 °C dochází k odštěpení všech sedmi molekul vody.

Princip přípravy:



Pracovní postup:

Sestavíme aparaturu se zpětným chladičem, do varné baňky o objemu 500 cm³ navážíme 13 g zinku a přidáme varný kamínek. K němu přidáme přes chladič vypočítané množství 10% kyseliny sírové v 10% nadbytku a zahříváme tak dlouho, až téměř veškerý zinek zreaguje (nezreagovaný zinek odstraníme přídatkem 2,5 cm³ koncentrované HNO_3). Roztok zahustíme ke krystalizaci, ochladíme nejprve pod tekoucí vodou, následně dochladíme ledem a solí na teplotu 0 – 2 °C. Vyloučený heptahydrát síranu zinečnatého filtrujeme na fritě za sníženého tlaku a promýváme 10 cm³ etanolu. Vzorek sušíme při laboratorní teplotě.

Otázky:

1. Vypočítejte, kolik dm³ vodíku vznikne výše popsanou reakcí za normálních podmínek, navážíme-li 13 g zinku.
2. Bílá skalice se dá rovněž připravit cementací, tedy reakcí zinku s modrou skalicí. Jako vedlejší produkt reakce se vyloučí měď. Stanovte množství Cu, které se vyloučí.
3. Proč při filtraci za sníženého tlaku promýváme vzorek $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ etanolem a ne vodou?
4. Nakreslete strukturní vzorec kationtu v heptahydrátu síranu zinečnatého.

Pracovní část:

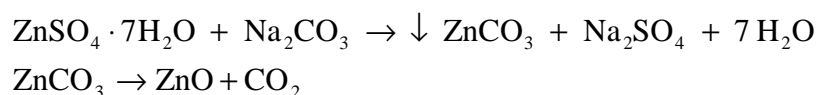
OXID ZINEČNATÝ

Chemický vzorec: ZnO

Vlastnosti:

Oxid zinečnatý je bílý hexagonálně krystalizující s vysokou teplotou tání 1975 ± 25 °C, ve vodě prakticky nerozpustný, rozpustný v kyselinách i zásadách, nerozpustný v amoniakálním roztoku.

Princip přípravy:



Pracovní postup:

V kádince o objemu 150 cm^3 rozpustíme ve 100 cm^3 destilované vody $20 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Proces rozpouštění urychlíme zahřátím směsi asi na 60 °C. Dále si připravíme roztok Na_2CO_3 , který vznikne rozpuštěním stechiometrického množství uhličitanu sodného ve 150 cm^3 teplé vody. Oba vzorky opatrně slijeme dohromady, vyloučený uhličitan zinečnatý sedimentuje na dně kádinky o objemu 600 cm^3 . Roztok opakovaně dekantujeme, následně filtrujeme za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce. Preparát vyjmeme a sušíme jej při teplotě 90 °C. Po vychladnutí určíme výtěžek ZnCO_3 . Preparát získaný v předchozí části cvičení, za předpokladu, že vynecháme sušení, sbalíme i s filtračním papírem do železného žíhacího kelímku a žíháme. Proces ukončíme po spálení filtračního papíru. Obsah kelímku rozetřeme ve třecí misce a opět žíháme asi 30 minut.

Otázky:

1. Při termickém rozkladu ZnCO_3 se uvolňuje oxid uhličitý. Vypočítejte, kolik dm^3 se za normálních podmínek teoreticky během reakce uvolní.
2. Během žíhání mění oxid zinečnatý svoji barvu, po ochlazení získává opět popisované bílé zabarvení. Popište pozorované změny a vysvětlete, čím může být tento jev způsoben.
3. Nakreslete elektronový strukturní vzorec uhličitanového iontu

Pracovní část:

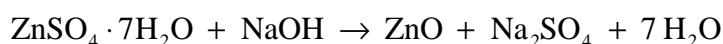
OXID ZINEČNATÝ

Chemický vzorec: ZnO

Vlastnosti:

Oxid zinečnatý je bílý hexagonálně krystalizující s vysokou teplotou tání 1975 ± 25 °C, ve vodě prakticky nerozpustný, rozpustný v kyselinách i zásadách, nerozpustný v amoniakálním roztoku.

Princip přípravy:



Pracovní postup:

V kádince o objemu 150 cm^3 rozpustíme 20 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v destilované vodě zahřáté na 60 °C. Navážíme hydroxid sodný (NaOH), které je ve čtyřnásobném molárním množství. Rozpustíme jej v 50 cm^3 teplé destilované vody a oba roztoky slijeme. Takto vzniklou směs ještě krátce povaříme. Vyloučené krystaly ZnO sedimentují na dně nádoby. Vzniklý roztok opakovaně dekantujeme až do vymytí síranových iontů, což ověříme indikátorem BaCl_2 . Následně provedeme filtraci za sníženého tlaku, přes velkou Büchnerovu nálevku. Preparát usušíme v sušárně při teplotě 100 °C.

Poznámka:

Chceme-li se přesvědčit o nepřítomnosti Zn(OH)_2 (bod rozkladu je 125 °C), převedeme suchý preparát (bez filtračního papíru) do železného kelímku na žíhání a určíme hmotnost (vážíme i s kelímekem). Poté žíháme nad Mekerovým kahanem asi 20 minut a po ochlazení na laboratorní teplotu opět stanovíme hmotnost.

Otázky:

1. Vysvětlíte, v čem spočívá kvalitativní důkaz síranu při přípravě ZnO reakcí bílé skalice s NaOH.
2. Jako vedlejší produkt reakce vzniká Na_2SO_4 . Nakreslete strukturní elektronový vzorec síranového iontu.
3. Co je to dekantace?
4. Napište lékařské využití ZnO.

Pracovní část:

PŘÍLOHA II



Zinek ve formě granulí při zahřívání v aparatuře se zpětným chladičem. Bílá pěna indikuje vznikající vodík. (Foto: M. Štefka)



V kádince jsou při zahušťování ke krystalizaci patrné bílé krystaly vyloučené bílé skalice. Zde je vhodné zahřívání ukončit. (Foto: M. Štefka)



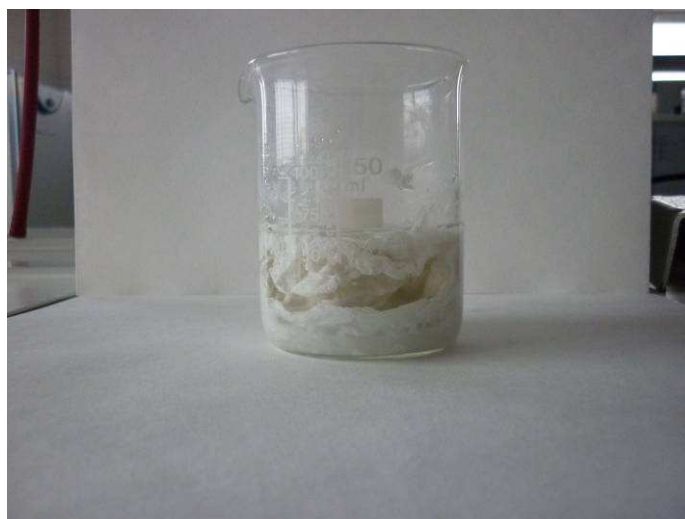
Úprava zinku rozklepáním komerčně dodávaných granulí. (Foto: M. Štefka)



Roztok modré skalice se zinkem. Na dně je patrné velké množství vyloučené mědi, která se podílí na zpomalení reakce. (Foto: M. Štefka)



Příprava $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cementací, zde Büchnerova nálevka po filtraci roztoku. Kromě vyloučené mědi jsou patrné i plíšky nezreagovaného zinku. (Foto: M. Štefka)



Příprava oxidu zinečnatého, zde kádinka po přidavku NaOH v poměru 1 : 4 k roztoku $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (Foto: M. Štefka)



Oxid zinečnatý při žhání. Žluté zbarvení je způsobeno ztrátou $\frac{1}{2}$ molekuly kyslíku žháním. Po ochlazení přechází zpět k bílému zbarvení. (Foto: M. Štefka)