

Oczyszczanie kwasu siarkowego(VI)*

Handlowy kwas siarkowy(VI) jest rozprowadzany w różnych opakowaniach w zależności od potrzeb jako technicznie czysty, czysty i czysty do analizy. Jest to tzw. stężony kwas siarkowy o zawartości 94—98% H_2SO_4 i gęstości w granicach 1,836—1,840 g/cm³. Kwas taki wrze w temperaturze 330°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Kwas siarkowy(VI) czysty do analizy oczyszcza się w aparaturze wyposażonej w szlify szklane, w wyniku destylacji próżniowej lub pod zwykłym ciśnieniem. Ciemno zabarwiony kwas siarkowy(VI) odbarwia się przez ogrzewanie go z nadtlenkiem wodoru. Kwas azotowy(V) można usunąć przez dodanie mocznika lub hydrazyny i ogrzewanie.

Sprzęt:

Zestaw do destylacji na szlify (rys. 5.1.)	Statywy
Kolba okrągłodenna na 500 cm ³	Łapy

* Należy wykonać przy zachowaniu maksimum ostrożności jako ćwiczenie pokazowe.

Łączniki

2 kolby stożkowe na 250 cm³

Nasadka destylacyjna

Chłodnica powietrza

Przedłużacz

Cylinder miarowy na 100—250 cm³

Areometr do gęstości w przedziale 1,5—
—2,0 g/cm³

Lejek z długą nóżką

Termometr do 400°C

Zestaw do ogrzewania lub grzejnik elektryczny

Kilka kawałków potłuczonej niepolewanej porcelany

Odczynniki:

Kwas siarkowy(VI) techniczny lub czysty
— 250 cm³

Nadtlenek wodoru, roztwór ok. 30% (perhydrol)

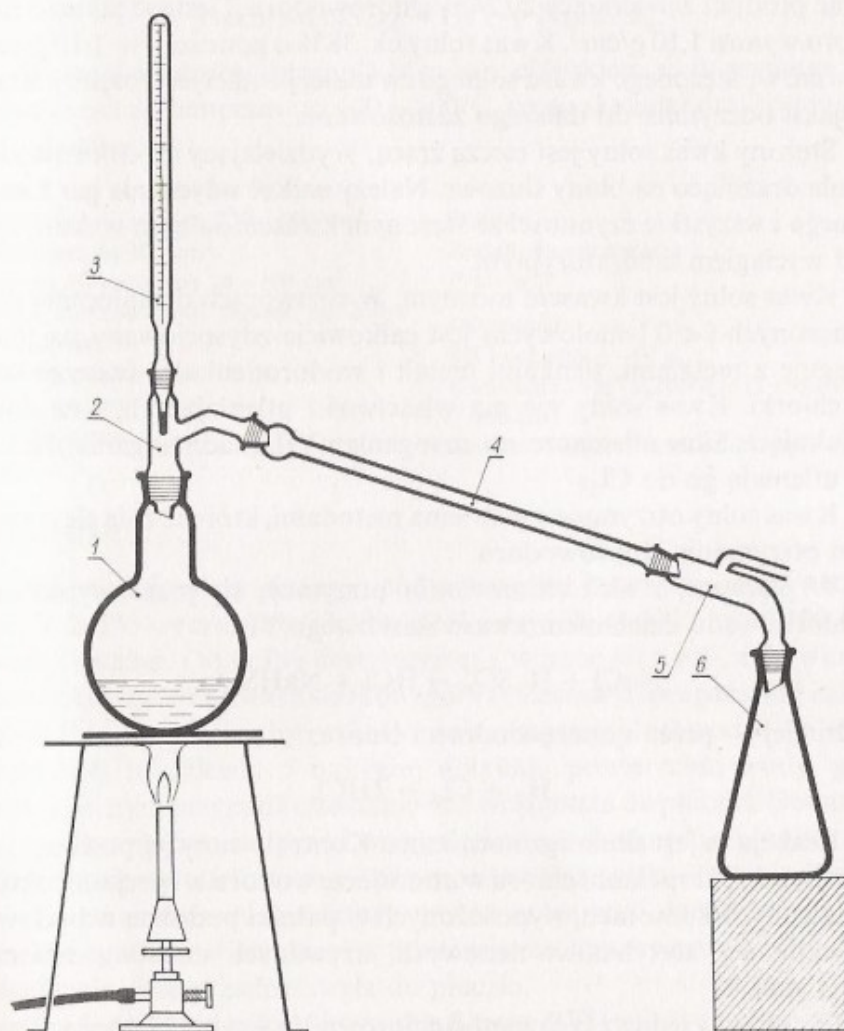
Wykonanie:

Przygotować miejsce pod wyciągiem do ustawienia aparatury do destylacji. Następnie pod nadzorem nauczyciela bardzo ostrożnie zestawić aparaturę, zgodnie z rys. V-1, wkładając do nasadki destylacyjnej 2 zamiast termometru lejki. Sprawdzić dokładność złożenia aparatury i bardzo ostrożnie przez lejek wlać kwas siarkowy(VI), uważając, aby nie dostał się do rurki odprowadzającej nasadki destylacyjnej. Po wleciu kwasu wyjąć lejek i przez górny otwór nasadki destylacyjnej wrzucić do kolby kilka kawałków potłuczonej, niepolewanej porcelany. Następnie włożyć termometr i powoli ogrzewać kolbę okrągłodenną 1 z kwasem na siatce (przypis s. 8) płomieniem palnika lub grzejnikiem elektrycznym aż do wrzenia, kontrolując temperaturę wrzenia. Początkowo pary wrzącej cieczy mogą mieć niższą temperaturę niż 330°C dopiero podczas dalszego ogrzewania destyluje frakcja właściwa, wrząca w 330°C. Dlatego po osiągnięciu temperatury 330°C należy, nie przerywając destylacji, ostrożnie zmienić odbieralnik 6 i zbierać frakcję główną do drugiej kolby stożkowej.

Destylację zakończyć (przerwać ogrzewanie), gdy w kolbie pozostanie ok. 30—50 cm³ kwasu lub wówczas gdy temperatura wrzenia podniesie się.

Otrzymany kwas bardzo ostrożnie wlać do suchego cylindra w takiej ilości, aby zanurzony w nim areometr mógł swobodnie pływać i odczytać gęstość. Po odczytaniu gęstości wyjąć areometr z cylindra, trzymając go przez chwilę w powietrzu nad powierzchnią kwasu, aby obciekł, a następnie natychmiast opłukać dużą ilością wody lub włożyć do zlewki z wodą. Resztę kwasu bardzo ostrożnie wlać do cylindra i zmierzyć objętość. Ze znalezionej gęstości odczytać w tablicach stężenie procentowe otrzymanego kwasu.

Jeżeli oczyszczany kwas był ciemno zabarwiony z powodu zanieczyszczenia węglem (z rozkładu związków organicznych), należy do kolby okrągłodennej wlać ostrożnie kilka kropeł perhydrofluorowodoru i dopiero potem kwas siarkowy(VI). Podczas ogrzewania węgiel utleni się do CO₂, który zostanie usunięty wraz z pierwszą frakcją.



Rys. V-1. Oczyszczanie kwasu siarkowego(VI) przez destylację z aparatury łączonej na szlify: 1 — kolba kulista, 2 — nasadka do destylacji, 3 — termometr, 4 — chłodnica powietrzna, 5 — przedłużacz z boczną rurką, 6 — odbieralnik

Kwas chlorowodorowy (kwas solny) HCl

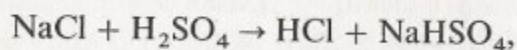
Kwas chlorowodorowy, potocznie zwany kwasem solnym, gdyż otrzymuje się go z soli kuchennej NaCl, jest bezbarwną cieczą o ostrej drażniącej woni. W zwykłej temperaturze kwas solny zawierający ponad 25% chlorowodoru „dymi” na powietrzu, a ogrzany do 110°C wrze dając produkt zawierający 20,24% chlorowodoru. Gęstość takiego roztworu wynosi 1,10 g/cm³. Kwas solny ok. 38% o gęstości $\rho = 1,19$ g/cm³ nosi nazwę stężonego kwasu solnego i w takiej postaci jest rozprowadzany jako odczynnik do dalszego zastosowania.

Stężony kwas solny jest cieczą żrącą. Wydzielający się chlorowódor działa drażniąco na błony śluzowe. Należy **unikać wdychania par kwasu solnego** i wszystkie czynności ze stężonym kwasem solnym wykonywać pod wyciągiem laboratoryjnym.

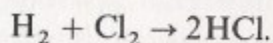
Kwas solny jest kwasem mocnym. W roztworach dostatecznie rozcieńczonych (< 0,1-molowych) jest całkowicie zdysocjowany na jony. Reaguje z metalami, tlenkami metali i wodorotlenkami tworząc sole — chlorki. Kwas solny nie ma właściwości utleniających, lecz słabo redukujące. Silne utleniacze, np. manganian(VII) (nadmanganian) potasu, utleniają go do Cl₂.

Kwas solny otrzymuje się dwiema metodami, które różnią się sposobem otrzymania chlorowodoru.

W pierwszej z nich chlorowódor otrzymuje się przez wypieranie z chlorku sodu działaniem kwasu siarkowego(VI):



w drugiej — przez syntezę wodoru i chloru:

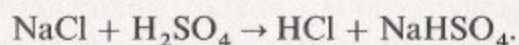


Reakcja ta jest silnie egzotermiczna. Kontrolowany jej przebieg jest możliwy dzięki spalaniu chloru w atmosferze wodoru w specjalnie skonstruowanych komorach, wyposażonych w palniki podobne w budowie do palników acetylenowo-tlenowych, używanych do spawania czy cięcia stali.

Otrzymany jedną z tych metod chlorowódor jest pochłaniany w wodzie tworząc kwas solny.

Otrzymywanie kwasu solnego z soli kuchennej

Sól kuchenna zawierająca głównie chlorek sodu i minimalną ilość innych zanieczyszczeń jest najtańszym surowcem do otrzymywania kwasu solnego. W niezbyt wysokiej temperaturze reakcja przebiega według równania:



Reakcja wodorosiarczanu(VI) sodu z chlorkiem sodu wymaga już ogrzewania do temperatury 400—500°C, co na skalę laboratoryjną jest nieopłacalne.

Sprzęt:

Kolba destylacyjna na 250—500 cm³

Wkrapłacz na 100 cm³

Płuczka do gazów na 50—100 cm³

Kolba stożkowa lub zlewka na 250—
—300 cm³

Cylinder miarowy na 100 cm³

Rurka szklana

Wąż gumowy

Lapy

Statywy

Zestaw do ogrzewania

Probówki

Odczynniki:

Sól kuchenna — 60 g

Kwas siarkowy(VI), roztwór 12-molowy —
100 cm³

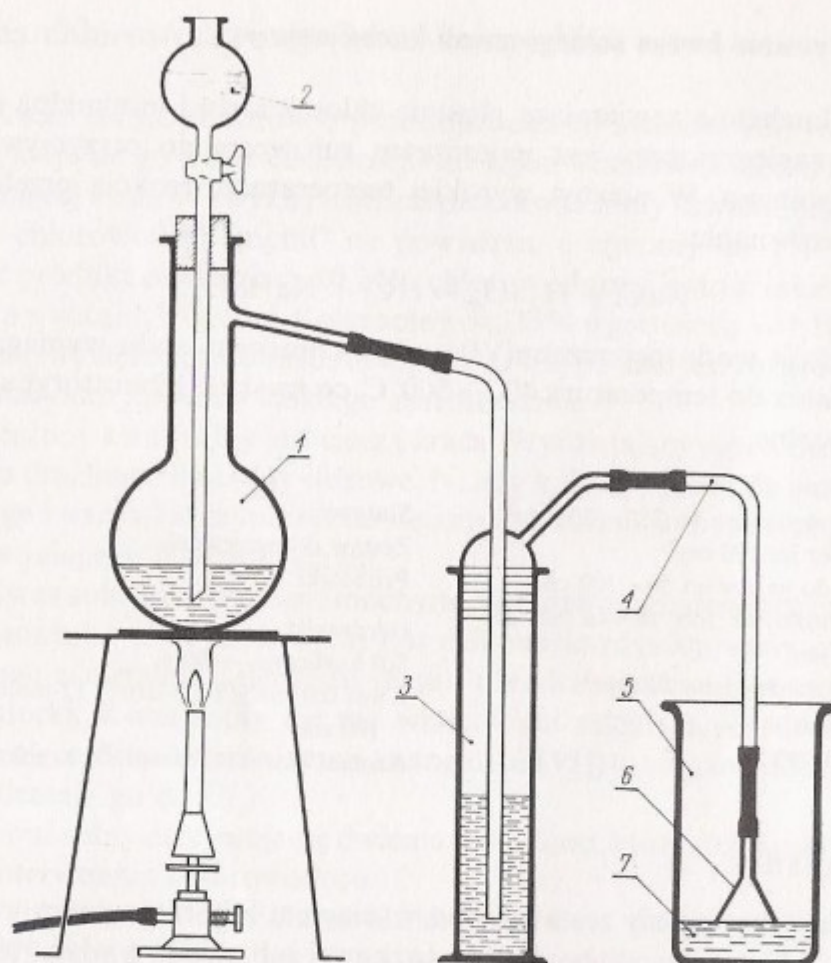
Azotan(V) srebra, roztwór 0,1-molowy

Wykonanie:

Aparaturę należy zestawić pod wyciągiem laboratoryjnym według rys. V-2. Do wytarowanej kolby stożkowej lub zlewki 5 wlać 100 cm³ wody i zważyć. Do kolby destylacyjnej 1 wsypać 60 g soli, a do wkraplacza wlać roztwór kwasu siarkowego(VI). Zestawiając aparaturę należy zwrócić uwagę na to, aby rurka doprowadzająca chlorowódor do kolby stożkowej lub zlewki 5 najwyżej dotykała powierzchni wody, gdyż w przeciwnym przypadku zostanie ona wciągnięta do płuczki. Dodatkowym zabezpieczeniem przed wciągnięciem wody do płuczki może być rozszerzenie wylotu rurki przez przymocowanie na jej końcu małego lejka.

Po zmontowaniu aparatury można rozpocząć dodawanie kwasu siarkowego(VI) z wkraplacza w takim tempie, aby zawartość kolby 1 nie pieniała się i nie przedostawała do płuczki.

Po dodaniu całej ilości kwasu siarkowego(VI) należy zamknąć kurek wkraplacza i lekko ogrzewać kolbę aż do momentu, gdy zacznie destylować kwas solny, który zacznie się skraplać w bocznej rurce kolby destylacyjnej. Wówczas przerywa się ogrzewanie i do kolby 1 wlewa



Rys. V-2. Zestaw do otrzymywania kwasu solnego: 1 — kolba destylacyjna, 2 — wkrap-lacz, 3 — płuczka, 4 — rurka szklana, 5 — zlewka z wodą, 6 — lejek, 7 — kwas solny

gorącej wody do ok. 3/4 jej pojemności, następnie kolbę odłącza się od płuczki i gorący roztwór wylewa. Takie postępowanie ma na celu uniemożliwienie wykrystalizowania wodorosiarczanu(VI) sodu wewnątrz kolby, co mogłoby spowodować jej pęknięcie.

Otrzymany w kolbie stożkowej lub zlewce kwas solny można zważyć (ważąc naczynie wraz z kwasem) i z różnicy mas wody i kwasu obliczyć masę chlorowodoru, a następnie wydajność reakcji i stężenie procentowe otrzymanego roztworu.

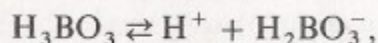
Badanie właściwości otrzymanego kwasu solnego

1. Kroplę otrzymanego kwasu dodać do probówki napętnionej w 3/4 pojemności wodą i dobrze wymieszać. Następnie ok. 1 cm³ otrzymanego roztworu wlać do innej probówki i ponownie rozcieńczyć wodą do 3/4 pojemności. Za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego (lub kompletu wskaźników) określić pH otrzymanego roztworu kwasu.

2. Do roztworu otrzymanego w pierwszej probówce dodać kroplami ok. 1 cm³ roztworu AgNO₃, obserwując wytrącanie się osadu. Podać wynik obserwacji i napisać równanie reakcji między kwasem solnym i azotanem(V) srebra w sposób jonowy i cząsteczkowy.

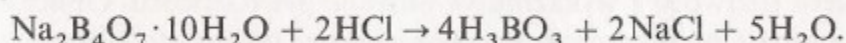
Kwas borowy H₃BO₃

Kwas borowy jest białą krystaliczną substancją mającą wygląd płatków lub igiełek o jedwabistym połysku. W wodzie nie rozpuszcza się zbyt dobrze. W 100 cm³ wody w temperaturze 0°C rozpuszcza się 1,95 g, w 20°C — 4 g, w 80°C — 16,8 g. Kwas borowy w wodzie oddysocjuje praktycznie tylko jeden jon wodorowy:



przy czym stopień dysocjacji α kwasu borowego w roztworze o stężeniu 0,1 mol/dm³ wynosi ok. 0,01%. Kwas borowy jest więc kwasem bardzo słabym. Z wodorotlenkiem sodu tworzy podczas zobojętniania czteroboran dwusodu — boraks — Na₂B₄O₇.

Kwas borowy otrzymuje się przez działanie stężonym kwasem solnym na nasycony roztwór boraksu. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



Sprzęt:

2 zlewki na 150 cm³
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem
Lejek z płytką z porowatego szkła nr 1 lub nr 2
Cylinder miarowy na 50 cm³
Zestaw do ogrzewania
Probówki
Bagietka szklana

Odczynniki:

10· Hydrat czteroboranu dwusodu (boraks)
Na₂B₄O₇·10H₂O — 20 g
Kwas solny ok. 8-molowy
Azotan(V) srebra, roztwór 0,1-molowy
Kwas azotowy(V), roztwór 1-molowy
Papierki wskaźnikowe uniwersalne lub komplet roztworów wskaźników

Wykonanie:

W 50 cm³ wrzącej wody destylowanej rozpuścić 20 g boraksu, a następnie powoli dodać 30 cm³ ok. 8-molowego kwasu solnego. Otrzymany roztwór ochłodzić do temperatury pokojowej lub niższej, np. wstawiając do naczynia z zimną wodą. Wydzielone kryształy odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku z porowatą płytką szklaną i przepłukać niewielką ilością zimnej wody destylowanej.

Otrzymany preparat można przekrystalizować. W tym celu należy go przenieść do zlewki, zalać 75 cm³ wody destylowanej i ogrzać aż do rozpuszczenia. Jeżeli preparat mimo ogrzewania do wrzenia roztworu nie rozpuszcza się całkowicie, dodać kilka cm³ wody destylowanej. Po rozpuszczeniu preparatu roztwór pozostawić do krystalizacji w temperaturze pokojowej.

Wydzielone kryształy odsączyć od roztworu jak poprzednio i przemyć małymi porcjami zimnej wody destylowanej aż do zaniku reakcji na jony Cl⁻ (przesącz zakwaszony kwasem azotowym(V) nie powinien dawać zmętnienia z azotanem(V) srebra).

Otrzymany preparat dobrze odsączyć od wody na lejku z płytką ze szkła porowatego, a następnie przełożyć na bibułę lub szkiełko zegarkowe i wysuszyć na powietrzu lub w suszarce w temperaturze nie wyższej niż 70°C.

Suchy preparat zważyć i obliczyć wydajność.

Badanie właściwości kwasu borowego

1. W próbówce zawierającej 15 cm³ wody rozpuścić ok. 0,1 g kwasu borowego. Za pomocą papierka wskaźnikowego uniwersalnego lub kompletu roztworów wskaźników określić pH roztworu. Obliczyć stężenie molowe otrzymanego roztworu kwasu borowego posługując się wzorem:

$$c_{\text{mol}} = \frac{m_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{M_{\text{H}_3\text{BO}_3} \cdot V}$$

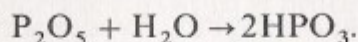
2. Przygotować roztwór kwasu solnego o stężeniu możliwie zbliżonym do stężenia roztworu kwasu borowego i zbadać pH tego roztworu jak poprzednio.

Czy kwas borowy jest kwasem mocnym czy słabym?

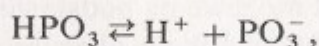
Kwasy metafosforowy(V) i ortofosforowy(V)

Kwas metafosforowy(V) HPO_3 i ortofosforowy(V) H_3PO_4 można otrzymać przez działanie wodą na tlenek fosforu(V). Powstawanie kwasu metafosforowego(V) czy ortofosforowego(V) zależy od liczby cząsteczek wody przyłączonych do cząsteczki tlenku fosforu(V).

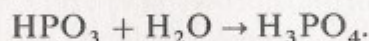
Kwas metafosforowy(V) otrzymuje się działaniem tlenku fosforu(V) na wodę w niskiej temperaturze. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



Czysty kwas metafosforowy(V) ma postać bezbarwnej, szklistej higroskopijnej substancji. W roztworach wodnych dysocjuje zgodnie z równaniem:

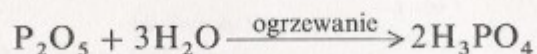


jest więc kwasem jednoprotonowym. W niskich temperaturach powoli, a na gorąco szybko, kwas metafosforowy(V) przyłączając cząsteczkę wody przechodzi w kwas ortofosforowy(V):

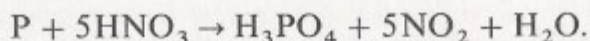


Ta właściwość kwasu metafosforowego(V) może być wykorzystana jako metoda otrzymywania kwasu ortofosforowego(V).

Kwas ortofosforowy(V) można otrzymać również innymi metodami, np. przez działanie wodą na tlenek fosforu(V) w podwyższonej temperaturze. Wówczas zachodzi następująca reakcja:



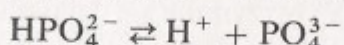
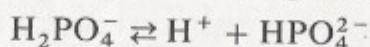
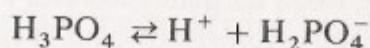
lub bezpośrednio z czerwonego fosforu przez działanie kwasem azotowym(V). Zachodząca przy tym reakcja utleniania fosforu ma następujący przebieg:



Kwas ortofosforowy(V), potocznie zwany kwasem fosforowym, jest substancją tworzącą łatwo topliwę (temp. topnienia 42°C), bezbarwne, higroskopijne kryształy o gęstości $\rho = 1,834 \text{ g/cm}^3$.

W praktyce jest najczęściej spotykany w postaci 85% roztworu

o gęstości $\rho = 1,7 \text{ g/cm}^3$. Jest kwasem trudno lotnym, w podwyższonej temperaturze ulega częściowemu odwodnieniu tworząc kwas pirofosforowy(V) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Kwas ortofosforowy(V) jest kwasem średniej mocy. W rozcieńczonych roztworach wodnych dysocjuje trójstopniowo:



tworząc trzy różne rodzaje anionów: dwuwodoroortofosforanowy(V) (dwuwodorofosforanowy) — H_2PO_4^- , wodoroortofosforanowy(V) (wodorofosforanowy) — HPO_4^{2-} , ortofosforanowy (fosforanowy) — PO_4^{3-} .

Odróżnienie roztworu kwasu metafosforowego(V) od roztworu kwasu ortofosforowego(V) bądź stwierdzenie, czy roztwór jest mieszaniną obydwu kwasów, jest możliwe na podstawie reakcji ścinania białka jajka kurzego, która zachodzi tylko w obecności kwasu metafosforowego(V), oraz reakcji charakterystycznych dla jonów PO_3^- i PO_4^{3-} .

W środowisku obojętnym lub słabo zasadowym azotan(V) srebra tworzy z kwasem metafosforowym(V) biały, trudno rozpuszczalny osad AgPO_3 , a z kwasem ortofosforowym(V) żółty, trudno rozpuszczalny osad Ag_3PO_4 . W środowisku amoniakalnym tzw. mieszanina magnezowa (roztwór NH_4Cl , MgCl_2 i NH_3) z kwasem ortofosforowym(V) tworzy biały, krystaliczny osad ortofosforanu(V) amonu i magnezu NH_4MgPO_4 .

Otrzymywanie kwasu metafosforowego(V) z tlenku fosforu(V)

Sprzęt:

Parownica

Zlewka na 250 cm^3

Bagietka szklana

Łyzeczka porcelanowa

Odczynniki:

Tlenek fosforu(V) — 10 g

Wykonanie:

1. Niewielkie porcje (ok. 0,5—1 g) tlenku fosforu(V) wsypywać bardzo powoli, intensywnie mieszając, do wstawionej do naczynia z lodem lub zimną wodą zlewki zawierającej 100 cm^3 wody. Po rozpuszczeniu całej porcji, tj. 10 g tlenku fosforu(V), tak aby roztwór był cały czas zimny, otrzymuje się ok. 10% roztwór kwasu metafosforowego(V).

2. Tlenek fosforu(V) rozsypać cienką warstwą w parownicy i pozostawić na powietrzu. Tlenek fosforu(V) jest substancją higroskopijną i chłonec wilgoć z powietrza szybko przechodzi w kwas metafosforowy(V). Przez zmywanie wytworzonego kwasu, zawierającego nieco P_2O_5 , wodą z lodem otrzymuje się roztwór kwasu metafosforowego(V).

Wody należy wziąć tyle, aby otrzymany roztwór miał objętość ok. 100 cm^3 , wówczas stężenie jego wynosi w przybliżeniu 10%. Dokładniej można określić stężenie procentowe otrzymanego roztworu ważąc go. Ponieważ wiadomo ile P_2O_5 wzięto do reakcji, obliczyć masę otrzymanego HPO_3 , a stąd stężenie roztworu w procentach masowych stosując znany wzór:

$$c_p = \frac{m_{HPO_3}}{m_r} \cdot 100\%.$$

Otrzymywanie kwasu ortofosforowego(V) z kwasu metafosforowego(V)

Kwas ortofosforowy(V) można otrzymać przez ogrzewanie, w obecności kwasu azotowego(V) jako katalizatora, roztworu kwasu metafosforowego(V). Do otrzymania kwasu ortofosforowego(V) można wykorzystać kwas metafosforowy(V) otrzymany metodą opisaną poprzednio.

Sprzęt:

Zlewka na 250 cm^3
Cylinder miarowy na 50 cm^3
Zestaw do ogrzewania
Pipeta z podziałką na 5 lub 10 cm^3
Bagietka

Odczynniki:

Kwas metafosforowy(V), ok. 10% roztwór — 50 cm^3
Kwas azotowy(V) stężony — 2—3 krople
lub 1-molowy roztwór HNO_3 — 2—
— 3 cm^3

Wykonanie:

Do zlewki zawierającej 50 cm^3 wody dodać 2—3 krople stężonego kwasu azotowego(V) (lub $2\text{—}3\text{ cm}^3$ 1-molowego HNO_3), a następnie 50 cm^3 10% roztworu kwasu metafosforowego(V). Zlewkę z roztworem ogrzewać na siatce pod wyciągiem laboratoryjnym, tak aby roztwór lekko wrzał przez ok. pół godziny. Aby uniknąć przegrzewania się cieczy, należy do zlewki włożyć bagietkę i razem z nią ogrzewać roztwór.

Otrzymany roztwór kwasu ortofosforowego(V) ostudzić i zbadać jego właściwości.

Badanie właściwości otrzymanych kwasów metafosforowego(V) i ortofosforowego(V)

Sprzęt:

Probówki
Zlewka na 100 cm³ lub mała parowniczką
Pipeta na 5—10 cm³

Odczynniki:

Azotan(V) srebra, roztwór 0,1-molowy
Białko jaja kurzego rozcieńczone wodą destylowaną w stosunku 1 cz. białka + 9 cz. wody
Mieszanina magnezowa lub:
amoniak 2-molowy roztwór,
chlerek magnezu 1-molowy roztwór i chlerek amonu 2-molowy roztwór
Wodorotlenek sodu, roztwór 1-molowy
Papierki uniwersalne wskaźnikowe lub lakmusowe

Wykonanie:

1. Próba z azotanem(V) srebra

Do jednej z probówek wlewa się ok. 1 cm³ roztworu kwasu metafosforowego(V), a do drugiej ok. 1 cm³ kwasu ortofosforowego(V), następnie zobojętnia się obydwie roztwory rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodu, dodając go po kropli z pipety i badając odczyn papierkiem wskaźnikowym. Do zobojętnionych roztworów kwasów dodaje się po ok. 1 cm³ roztworu azotanu(V) srebra i obserwuje wytrącanie się osadów i ich zabarwienie.

Podać wyniki obserwacji i napisać reakcje zobojętniania obydwu kwasów oraz tworzenia osadów metafosforanu(V) srebra i ortofosforanu(V) srebra.

2. Próba z mieszaniną magnezową.

Jeżeli w laboratorium nie ma gotowej mieszaniny magnezowej, można ją łatwo przygotować mieszając równe objętości roztworu amoniaku, chlorku amonu i chlorku magnezu o stężeniach podanych w spisie odczynników. Próbę z tak otrzymaną mieszaniną magnezową należy wykonać następująco:

W dwóch probówkach umieścić oddzielnie po kilka cm³ obydwu kwasów i dodać do każdej równą objętość mieszaniny magnezowej. W probówce z kwasem ortofosforowym(V) powinien strącać się biały drobnokrystaliczny osad ortofosforanu(V) amonu i magnezu.

Napisać reakcję tworzenia się tej soli w sposób jonowy i cząsteczkowy.

3. Próba z białkiem

Białko jaja kurzego rozcieńczyć wodą ok. 10 razy, rozcierając w parowniczy lub zlewce łyżeczką porcelanową, a najlepiej palcem (czystym!). Nie wstrząsać, gdyż tworzy pianę. Do probówek nalać jak poprzednio obydwu kwasów i dodać po kilka cm³ roztworu białka. Tylko kwas metafosforowy(V) powinien ściąć białko (wytrąci się osad). Ścinanie białka przez drugi roztwór świadczy o tym, że zawiera on kwas metafosforowy(V), a więc był zbyt krótko gotowany.