

Polykondenzace křemičitanu s hydroxokomplexy amfoterních kovů ve vodném roztoku

Bc. Martin Kulhánek

Diplomová práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin KULHÁNEK**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Studium polykondenzace křemičitanu
s hydroxokomplexy amfoterních kovů**

Zásady pro vypracování:

1. Studium provádějte s vodnými roztoky hydrokomplexů hliníku, cínu (IV) a zinku připravenými pomocí KOH roztoku.
2. Jako zdroj křemičitanu používejte draselné vodní sklo.
3. Jako kritérium polykondenzace používejte čas zgelovatění tak, jak je uvedeno v odborné literatuře.
4. Různé formy uskutečňování polykondenzace provádějte dle pokynů vedoucího a konzultanta.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Inorganic reaction mechanisms 6, 4(2008) p.265-273

2. Inorganic reaction mechanisms 6, 4(2008) p.327-335

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Milan Vondruška, CSc.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

9. února 2009

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2009

Ve Zlíně dne 10. února 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.

ředitel ústavu



ABSTRAKT

Tato práce se zabývá reprodukcí výsledků, které byly zjištěny v práci prof. Vondrušky a dr. Bednaříka. Byla experimentálně studována reakce křemičitanu s hydroxokomplexy Al(III), Zn(II) a Sn(IV) ve vodném roztoku hydroxidu. Kritériem pro sledování těchto reakcí byl zvolen čas zgelovatění, který indikuje vznik polymeru. Byly změřeny závislosti doby zgelovatění na teplotě a počáteční koncentraci KOH a NaOH. Všechny výsledky se shodují s těmi dříve zveřejněnými a jsou v souladu s hypotézou o polykondenzační reakci mezi křemičitanem a hydroxokomplexy amfoterních kovů.

Klíčová slova: polykondenzace, amfoterní prvky, křemičitan, hydroxokomplexy, doba zgelovatění, geopolymerace

ABSTRACT

This study is reproduction of results of work prof. Vondruška CSc. and Ing. Bednařík PhD. Reactions of aqueous solution of silicate with hydroxocomplexes of Al(III), Sn(IV), Zn(II) and Ga(III) have been experimentally studied. Criterion for studying the course of the tested reactions has been the gel-point time. Gel-point indicates nascency of polymer. Dependences of the gel-point time on temperature and on KOH and NaOH concentration have been recorded. All obtained results are in accord with the hypothesis of polycondensation reaction between silicate and hydroxocomplexes of amphoteric elements.

Keywords: polycondensation, amphoteric elements, silicate, hydroxocomplexes, gel-point time, geopolymerization

Především bych chtěl poděkovat p. prof. Vondruškovi Csc. za odborné vedení a rady, bez kterých by tato práce vznikla jen těžko. Dále mé díky patří konzultantovi Ing. Vratislavu Bednaříkovi PhD., který mi byl vždy ochoten poradit a pomoci. Také děkuji všem zaměstnancům Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí, kteří mi byli při přípravě této diplomové práce nápomocni, především pak laborantkám paní Jaroslavě Neprašové a paní Věře Zbrankové. V neposlední řadě chci poděkovat všem, kteří mě při studiu jakkoli podpořovali.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně 14. května 2008

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1. POLYKONDENZACE	10
1.1 VLV STRUKTURY VÝCHOZÍCH LÁTEK NA JEJICH SCHOPNOST POLYKONDENZACE	10
1.1.1 Funkčnost výchozích monomerů.....	10
1.1.2 Možnost vzniku cyklických produktů	11
1.2 MECHANISMUS POLYKONDENZACE	11
1.2.1 Polykondenzační rovnováhy	12
1.2.2 Destrukční procesy	13
1.2.3 Ukončení růstu řetězce	13
1.3 KINETIKA POLYKONDENZACE	14
1.4 TYPY POLYKONDENZAČNÍCH REAKCÍ	14
1.4.1 Polykondenzace v roztoku	15
2 PŘEHLED AMFOTERNÍCH PRVKŮ A JEJICH HYDROXOKOMPLEXŮ	16
2.1 BERYLLIUM	16
2.2 HLINÍK.....	17
2.3 SKANDIUM	17
2.4 CHROM.....	17
2.5 ŽELEZO.....	17
2.6 NIKL.....	18
2.7 KOBALT.....	18
2.8 MĚĎ	18
2.9 ZINEK	18
2.10 GALIUM.....	19
2.11 STRÍBRO	19
2.12 CÍN.....	19
2.13 PLATINA	19
2.14 ZLATO	20
II PRAKTICKÁ ČÁST	21
3 POUŽITÉ MATERIÁLY	22
4 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	23
5 URČOVÁNÍ DOBY ZGELOVATĚNÍ	24
6 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ	25

6.1	HLINÍK.....	25
6.1.1	Určení přesného reakčního poměru.....	26
6.2	ZINEK.....	27
6.2.1	Určení přesného reakčního poměru.....	28
6.3	CÍN.....	29
6.3.1	Určení přesného reakčního poměru.....	31
III	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	32
7	ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA POČÁTEČNÍ KONCENTRACI HYDROXIDU PŘI REAKCI „SI-AL“.....	33
7.1	HYDROXID DRASELNÝ.....	33
7.2	HYDROXID SODNÝ.....	34
8	ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA TEPLOTĚ PŘI REAKCI „SI-AL“.....	37
9	ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA POČÁTEČNÍ KONCENTRACI HYDROXIDU PŘI REAKCI „SI-ZN“.....	40
9.1	HYDROXID DRASELNÝ.....	40
9.2	HYDROXID SODNÝ.....	42
10	ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA TEPLOTĚ PŘI REAKCI „SI-ZN“.....	43
11	ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA POČÁTEČNÍ KONCENTRACI HYDROXIDU PŘI REAKCI „SI-SN“.....	46
11.1	HYDROXID DRASELNÝ.....	46
11.2	HYDROXID SODNÝ.....	47
12	ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA TEPLOTĚ PŘI REAKCI „SI-SN“.....	50
	ZÁVĚR.....	53
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	54
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	56
	SEZNAM TABULEK.....	57

ÚVOD

Úvod

V dnešní době stále více roste produkce odpadu a problém s omezováním emisí je také více než aktuální. Malinkou část těchto problémů by mohlo vyřešit použití geopolymérů, které v sobě spojují dvě užitečné věci. Za prvé se omezí použití cementu, jehož výroba výrazně přispívá k produkci jednoho z nejvýznamnějších skleníkových plynů [1]. Další důvod je ten, že geopolymery lze vyrábět i z druhotných surovin a z odpadů jako jsou například vysokopecní struska, popílek ze spalování uhlí či ferroniklová struska. V neposlední řadě je velkou výhodou geopolymérů také jejich možnost širokého využití. Podle použitých výchozích surovin mohou být velice pevné v tlaku, mohou dosahovat velkých odolností vůči vysokým teplotám, odolávat kyselinám nebo se používají na imobilizaci toxických odpadů [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Podstatou vzniku geopolyméru je pravděpodobně polykondenzační reakce mezi křemičitanem a hydroxohlinitanem, při které se syká hlinito-křemičitanová surovina, ve vodném roztoku alkalického hydroxidu, po přidání vodního skla mění za normální teploty na pevný materiál, tedy geopolymér.

Cílem této práce bylo reprodukovat studii prof. Vondrušky CSc. a Ing. Bednaříka PhD. [8] a potvrdit či vyvrátit jimi zjištěné výsledky. Byly tedy studovány reakce křemičitanu s hydroxokomplexy amfoterních kovů (Al, Zn a Sn) ve vodném roztoku. Při provádění reakce v roztoku, ji neovlivňují rychlost rozpouštění výchozí suroviny ani rychlost difúze reakčních komponent ve vznikajícím produktu. Lze tedy sledovat přímo rychlost samotné reakce, která se v roztoku projeví zgelovatěním celého objemu reakční směsi a tento čas zgelovatění je použit jako kritérium pro sledování různých vlivů na průběh reakce. Reakce probíhaly při tzv. „ideálním“ poměru reakčních surovin amfoterního kovu a Si, který byl experimentálně zjištěn a poté potvrzen analýzou produktu [8]. Na závěr se tato studie pokusí potvrdit, že reakce mezi křemičitanovými a hydroxohlinitanovými ionty je jen konkrétní případ obecné chemické reakce a že reakce probíhá i s jinými hydroxokomplexy amfoterních kovů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. POLYKONDENZACE

Podle několika studií je předpokládaným mechanismem vzniku geopolymery polykondenzace.

Polykondenzace je stupňovitá reakce, která probíhá na funkčních charakteristických skupinách výchozích monomerů za vzniku nových vazeb. Pro polykondenzaci je typické, že ji lze v libovolném stadiu zastavit a později v ní opět pokračovat a to úpravou reakčních podmínek [9]. Těto vlastnosti se v praxi často využívá, protože lze získat polymer s požadovaným polymeračním stupněm.

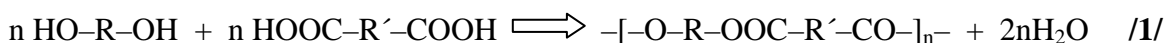
Při vlastní polykondenzaci probíhá současně se vznikem polymeru oddělení nízkomolekulárního produktu reakce (vody, alkoholu, chlorovodíku aj.) [10].

1.1 Vliv struktury výchozích látek na jejich schopnost polykondenzace

O vhodnosti výchozích monomerních látek pro přípravu polykondenzátů rozhoduje jejich funkčnost, sklon ke vzniku cyklů, popř. sklon k vedlejším reakcím funkčních skupin [11] (někdy je také uváděn vysoký bod tání vznikajícího polykondenzátu [9]).

1.1.1 Funkčnost výchozích monomerů

Funkčnost výchozích monomerů je rozhodující pro možnost vzniku polymerů. Funkčnost udává, kolik skupin schopných kondenzace se nachází na daném monomeru. Jinými slovy udává počet vazeb, které je monomer schopen vytvořit. Z toho plyne, že dvojfunkční monomery tvoří lineární produkty jak vidíme v rovnici /1/, zatím co troj- a vícefunkční monomery tvoří prostorovou polymerní síť [12].

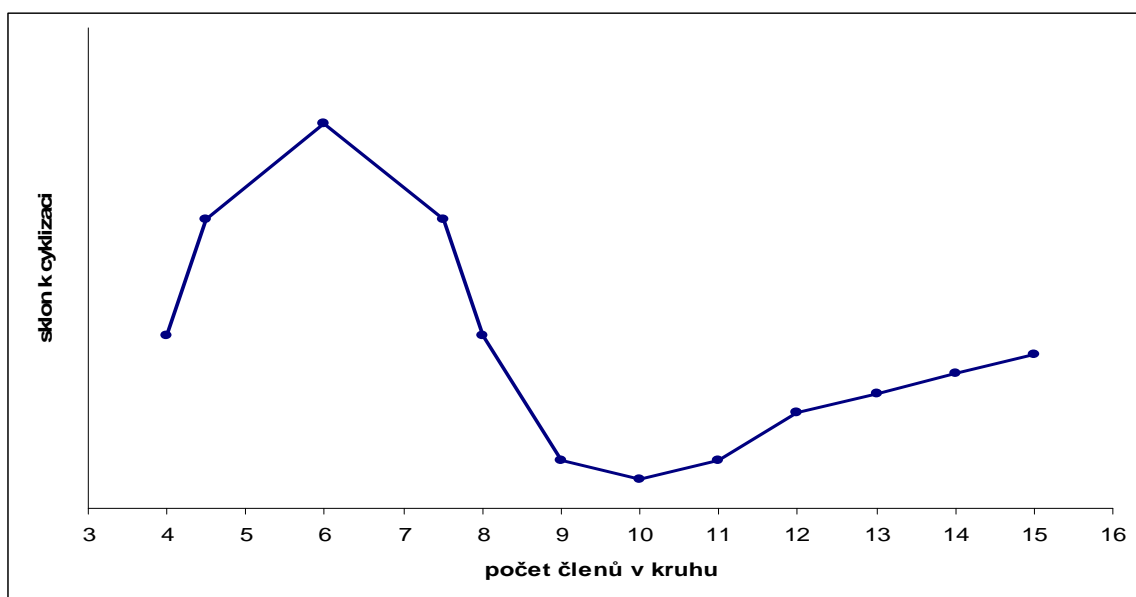


Lineární polymery jsou tavitelné a rozpustné v organických rozpouštědlech (termoplasty).

Trojfunkční a vícefunkční monomery tvoří zesíťované trojrozměrné polymery (reaktoplasty, duroplasty). Tyto produkty jsou v konečném stavu reakce netavitelné a nerozpustné [9].

1.1.2 Možnost vzniku cyklických produktů

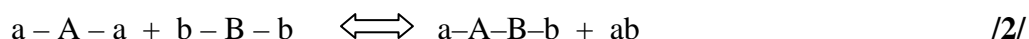
Lineární polykondenzát nemusí vůbec vzniknout, a to proto, že reakci může hned na začátku zastavit anebo znesnadnit konkurenční reakce a to cyklizace výchozích monomerů. Funkční skupiny monomeru aMb (M představuje monomer a , b jeho funkční skupiny) mohou kondenzovat s a či b sousedních monomerů, není však vyloučena ani kondenzace a s b jednoho dimeru, trimeru nebo polymeru. Sklon k této reakci je dán strukturou použitých monomerů, zejména počtem a druhem atomů mezi funkčními skupinami monomeru nebo primárního meziproductu reakce, ale také povahou funkčních skupin. Na **obr.č. 1** vidíme, že nejnádhněji vznikají 6-ti členné cykly naopak nejnádhně 9, 10 a 11-ti členné [13].



Obr.č.1: Závislost snadnosti cyklizace na počtu členů v kruhu

1.2 Mechanismus polykondenzace

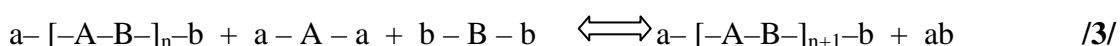
Prvním krokem polykondenzace je reakce dvou funkčních skupin reagujících molekul (velká písmena představují monomer, malá písmena skupiny schopné kondenzace):



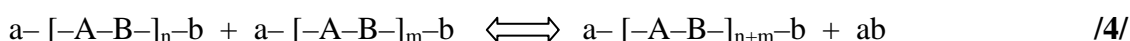
Tato počáteční etapa je zvratná, stejně jako všechny další. Proto hned na začátku neproběhne reakce všech výchozích molekul, která by převedla veškeré monomery na dimery a tím pádem zůstává ve směsi určité množství výchozích monomerů.

Polykondenzace se řadí mezi stupňovité reakce, tudíž každý následující stupeň vede ke vzniku sloučeniny schopné samostatné existence.

Růst řetězce na počátku polykondenzace lze znázornit rovnicí:



Rozsah reakce tohoto typu se však stále zmenšuje, neboť se zmenšuje množstvím molekul výchozích monomerů a místo toho dochází k vzájemné reakci vzniklých dimerů, trimerů a vyšších oligomerů. Reaktivita koncových skupin se totiž s prodlužováním řetězce nemění, a proto řetězec může snadno růst nejen reakcí s monomerem, ale i reakcí s druhým řetězcem:

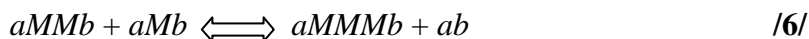


Nakonec se tyto vzájemné reakce molekul polykondenzátů stávají hlavním způsobem růstu makromolekul [9].

1.2.1 Polykondenzační rovnováhy

Jak už bylo dříve řečeno polykondenzace je vratná reakce, proto je studium reakčních rovnováh velmi důležité. Při vzniku makromolekul je existence zpětného kroku velmi vý-

znamná. Jednak z důvodu odštěpování monomerních jednotek z rostoucích konců řetězce ale hlavně kvůli možnosti drobení řetězců štěpením vazeb jejich „páteří“. Zapišeme-li průběh polykondenzace následovně:



Kde a a b znamenají skupiny schopné kondenzace a M vlastní monomer, pak pro rovnovážnou konstantu K platí [13]:

$$K = \frac{[aMMb] \cdot [ab]}{[aMb]^2} = \frac{[aMMMb] \cdot [ab]}{[aMb] \cdot [aMMb]} \quad /7/$$

A obecně můžeme psát:

$$K = \frac{[aM_x b] \cdot [ab]}{[aM_{x-1} b] \cdot [aMb]} \quad /8/$$

1.2.2 Destrukční procesy

S polykondenzačními reakcemi probíhají za zvýšené teploty i reakce destruktivní, vyvolané většinou odštěpující se nízkomolekulární sloučeninou (např. vodou). Důvod je takový, že nelze vedlejší reakční zplodinu odstranit tak rychle, aby neproběhla reakce s některou již vytvořenou vazbou. Z destruktivních procesů, které probíhají souběžně s polykondenzací při syntéze polyesterů nebo polyamidů, lze uvést hydrolýzu, alkoholýzu, acidolýzu, aminolýzu a esterolýzu. Přitom stupeň destrukce je přitom úměrný množství destruktivní látky [14].

1.2.3 Ukončení růstu řetězce

Růst řetězce při polykondenzaci je omezen řadou chemických a fyzikálních vlivů, které jsou důsledkem toho, že jen ve výjimečných případech lze připravit polykondenzáty s relativní molekulovou hmotností nad 100 000. Čistě fyzikální příčinou je zmenšení koncentrace volných funkčních skupin, které spolu reagují a zvětšení viskozity taveniny. Ta znesnadňuje odstraňování vody nebo jiných nízkomolekulárních produktů reakce [14].

Chemickými důvody pak jsou:

- a) neekvivalentní poměr výchozích monomerů
- b) chemická změna koncových skupin, která je činí nezpůsobilými k další reakci
- c) ustavení rovnováhy s nízkomolekulárním produktem reakce
- d) spotřebováním přidaného katalyzátoru

1.3 Kinetika polykondenzace

Mechanismus polykondenzačních reakcí je stejný jako při příslušných reakcích známých z organické chemie. Jejich rozmanitost však omezuje možnost zobecnění z kinetického hlediska a zpravidla je nutné každou stupňovitou polyreakci hodnotit samostatně. A to zejména v důsledku změny relativní molekulové hmotnosti v čase. Následující rovnice platí pouze v případě, že reakce mezi funkčními skupinami A a B je prvního řádu. Pak úbytek každé funkční skupiny je dán touto rovnicí [9]:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A][B] \quad /9/$$

kde: [A] a [B] jsou molární koncentrace monomerů

t – čas

k – rychlostní konstanta reakce druhého řádu

Pro případ, kdy jsou koncentrace obou monomerů stejné, pak platí:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad /10/$$

1.4 Typy polykondenzačních reakcí

Podle prostředí ve kterém polykondenzace probíhá je můžeme dělit na několik základních typů. Patří mezi ně polykondenzace v roztoku, v tavenině, mezifázová polykondenzace popřípadě jiné méně používané.

1.4.1 Polykondenzace v roztoku

Polykondenzace v roztoku je reakce, při níž je v soustavě kromě výchozích monomerů ještě jedna složka – rozpouštědlo. Rozpouštědlo použité při polykondenzaci má vytvářet podmínky zabezpečující snadný průběh reakce do vysoké konverze. Tato technika je široce používaná v laboratorním i provozním měřítku pro přípravu polymerů různých typů. Velký význam má tato technika pro přípravu tepelně odolných polymerů, které není možno syntetizovat polykondenzací v tavenině vzhledem k jejich vysokým bodům tání.

K nedostatkům polykondenzace v roztoku patří zpravidla nižší produktivita zařízení, protože se pracuje s menšími koncentracemi (např. polymerace kyseliny methakrylové) [9].

2 PŘEHLED AMFOTERNÍCH PRVKŮ A JEJICH HYDROXOKOMPLEXŮ

Samotné slovo amfoterní znamená obojaký, dvojstranný nebo jevící ve dvou podobách. V chemii se tímto slovem označují prvky, které reagují jak s kyselinou tak i se zásadou. V následující tabulce je přehled amfoterních prvků a jejich značka.

Tab.č.1: Přehled amfoterních prvků

Berillium	Be	Měď	Cu	Rhodium	Rh	Rhenium	Re
Hliník	Al	Zinek	Zn	Palladium	Pd	Osmium	Os
Skandium	Sc	Gallium	Ga	Stříbro	Ag	Iridium	Ir
Titan	Ti	Germanium	Ge	Kadmium	Cd	Platina	Pt
Vanad	V	Arsen	As	Indium	In	Zlato	Au
Chrom	Cr	Zirkonium	Zr	Cín	Sn	Rtuť	Hg
Mangan	Mn	Niob	Nb	Antimon	Sb	Thallium	Tl
Železo	Fe	Molybden	Mo	Hafnium	Hf	Olovo	Pb
Kobalt	Co	Technecium	Tc	Tantal	Ta	Bismut	Bi
Nikl	Ni	Ruthenium	Ru	Wolfram	W	Polonium	Po
						Protaktinium	Pa
						Uran	U

V následující části jsou vybrány některé amfoterní prvky a jsou k nim uvedeny hydroxokomplexy, které tvoří. Prvky, o kterých nebyly v dostupné literatuře nalezeny potřebné informace, v následující části nejsou uvedeny.

2.1 Beryllium

Je to tvrdý, křehký a poměrně špatně tavitelný kov, který špatně vede elektrický proud. Podle [15] hydroxid berylnatý v zásaditém vodném roztoku aduje ionty OH^- a tvoří hydroxokomplexy $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$ nebo $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$.

2.2 Hliník

Hliník je měkký kov, který se vyznačuje malou hustotou, výbornou tepelnou a elektrickou vodivostí, kujností, tažností a odolností vůči korozi. Hydroxohlinitanový iont $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ vzniká rozpouštěním práškového hliníku nebo hlinitých solí v alkalických roztocích. Podle [16] se od pH 6 do pH 10 zvyšuje obsah iontů $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ v roztoku s tím, že při pH 10 je hydroxohlinitanový iont jedinou přítomnou formou hliníku v roztoku. Hliník ale může vytvořit i více hydratované komplexy jak ukazuje studie [17] např. $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ a také se tyto hydroxokomplexy mohou spojovat do dimerů, trimerů nebo oligomerů.

2.3 Skandium

Stříbřitě bílý, měkký a velmi lehký kovový prvek, který se svými vlastnostmi podobá lanthanoidům. Cotton a Wilkinson [18] uvádějí, že $\text{ScO}(\text{OH})$, tedy hydratovaný oxid skandnatý, se snadno rozpouští v koncentrovaném NaOH a z tohoto roztoku lze vykrystalizovat $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$. Lze tedy předpokládat, že se skandium v tomto roztoku vyskytuje jako hydroxokomplex $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$.

2.4 Chrom

Chrom je velmi tvrdý kov, který je odolný vůči korozi. Oxid chromitý, stejně jako jeho hydratovaná forma, je amfoterní a snadno se rozpouští v kyselinách i zásadách. Podle [18] se částice nalézající se v těchto roztocích ve formě hydroxochromitých iontů, tedy $[\text{Cr}(\text{OH})_3]^{3-}$.

2.5 Železo

Poměrně měkký, ferromagnetický kov s malou odolností vůči korozi. Rozpouštíme-li $\text{Fe}(\text{OH})_2$ v koncentrovaném louhu vzniká hydroxoželeznatanový iont $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ [15]. Trojmocné železo se při $\text{pH} < 13$ vyskytuje jako $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, zatímco při pH vyšším než 13 se mohou vyskytovat ionty $[\text{Fe}(\text{OH})_5]^{2-}$ $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$. V laboratorních podmínkách byly rovněž připraveny ionty $[\text{Fe}(\text{OH})_7]^{4-}$ $[\text{Fe}(\text{OH})_8]^{5-}$ [17].

2.6 Nikl

Je to bílý, kujný a tažný kov, který je součástí mnoha slitin, kvůli své odolnosti vůči korozi.

Při rozpouštění Ni^{II} v alkalickém hydroxidu vznikají ionty $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$ nebo $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$ a jejich množství samozřejmě závisí na hodnotě pH. Jak uvádí [22] ionty $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$ se začínají objevovat při hodnotě $\text{pH}=9,5$ a při $\text{pH}=12,5$ jsou téměř jedinou formou niklu v roztoku. Při $\text{pH}=12$ je v roztoku už přítomno malé množství částic $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$ a jejich počet roste se zvyšujícím se pH.

2.7 Kobalt

Je to namodralý a tvrdý kov, který je velmi málo reaktivní. Podle [19] se ze vzrůstající hodnotou pH zvyšuje rozpustnost $\text{Co}(\text{OH})_2$ ve vodném roztoku hydroxidu a Co aduje OH^- ionty. Kolem $\text{pH}=12$ se v roztoku objevují ionty $[\text{Co}(\text{OH})_3]^-$ a se pokud se pH zvýší ještě více ($\text{pH}>13$), lze v roztoku nalézt ionty $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$.

2.8 Měď

Měď je měkký a ušlechtilý kov načervenalé barvy, který výborně vede elektrický proud. Hydroxid měďnatý je rozpustný ve středně silných kyselinách a koncentrovaných roztocích alkalických louhů. V [20] se uvádí, že iont $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ se v alkalickém roztoku objevuje od $\text{pH}>8$ a dále jsou v roztoku přítomny částice $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, které se objeví jakmile je hodnota $\text{pH}>11$.

2.9 Zinek

Je to modrobílý, neušlechtilý kov, který je za běžné teploty křehký a svými chemickými vlastnostmi se podobá kadmiu. Při rozpouštění Zn^{II} v alkalickém hydroxidu vznikají podle [21] ionty $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ nebo $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, jejichž zastoupení v roztoku se mění se stoupající hodnotou pH. Při $\text{pH}=11-12$ převažují ionty $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, jejichž množství klesá se zvyšují-

cí se hodnotou pH. Od pH=12,5, začínají v převládat částice $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, které jsou od pH=14 jedinou formou Zn^{II} v roztoku.

2.10 Galium

Poměrně řídké se vyskytující kov, který se jako jeden z mála prvků vyskytuje v kapalném stavu za běžných teplot. Jak uvádí [17] chování Ga^{III} v koncentrovaném hydroxidu je velmi podobné chování Al^{III} (do pH=13), v roztoku se tedy nachází hlavně částice $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$. Při vyšším pH je o chování Ga^{III} podstatně méně informací, lze ale předpokládat, že jako v případě hliníku se tvoří ionty $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$ nebo $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$.

2.11 Stříbro

Stříbro je lesklý a ušlechtilý kov bílé barvy, který dobře vede teplo a elektrický proud. Rozpouštíme-li Ag_2O v roztoku alkalického hydroxidu, tvoří Ag^{I} ionty $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ jak uvádí [20].

2.12 Cín

Je to stříbrolesklý kov, který je v normálním prostředí značně odolný proti korozi a zároveň je prakticky zdravotně nezávadný. Cín jako čtyřmocný, tedy Sn^{IV} , se ve vodném roztoku alkalického hydroxidu rozpouští jako $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ [15].

2.13 Platina

Ušlechtilý, odolný, a dobře zpracovatelný kov, který se vyskytuje zejména v ryzí formě. V dostupné literatuře [15] bylo zjištěno, že když působíme na hexachloroplataničitany alkalickým louhem, získáme alkalické hydroxoplataničitany $\text{M}^{\text{I}}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$. Z toho lze usuzovat, že platina v alkalickém louhu tvoří částice $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$.

2.14 Zlato

Zlato je chemicky velmi odolný kov, který je dobře tepelně i elektricky vodivý. Jak uvádí [20] rozpouštíme-li $\text{Au}(\text{OH})_3$ v alkalickém hydroxidu zlato aduje iont OH^- a vznikne částice $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 POUŽITÉ MATERIÁLY

Síran draselno-hlinitý dodekahydrát p. a. - $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Penta Chrudim a. s.

Dusičnan hlinitý nonahydrát p. a. - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Penta Chrudim a. s.

Chlorid ciničitý pentahydrát p. a. - $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

The british drug houses LTD.

Síran zinečnatý heptahydrát p. a. - $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Lachema N. p. Brno

Hydroxid draselný p. a. - KOH

Penta Chrudim a. s.

Hydroxid sodný p. a. - NaOH

Penta Chrudim a. s.

Vodní sklo draselné - vodný roztok křemičitanu draselného K_2SiO_3 (komerční produkt)

Vodní sklo Brno a. s.

- roztok obsahuje 20,3 % SiO_2 (udává výrobce)

Vodní sklo sodné - vodný roztok křemičitanu sodného Na_2SiO_3 (komerční produkt)

Vodní sklo Brno a. s.

- roztok obsahuje 31,9 % SiO_2 (udává výrobce)

4 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

Termostat U1

VEB MLW Prüfgeräte-Werk Medingen, Německá demokratická republika

Magnetická míchadla

Hanna Instruments, Singapur

Dávkovač Proline, rozsah 1-5 ml

Biohit

Předvážky Kern 440-33

Kern Karlsruhe, Německo

Analytické váhy Precisa 120A

PAG Oerlikon AG, Švýcarsko

5 URČOVÁNÍ DOBY ZGELOVATĚNÍ

Určování doby zgelovatění bylo prováděno vizuálním pozorováním reakční směsi. Ta byla připravena rozpuštěním příslušné navážky soli, či v případě hliníku dusičnanu, ve vodném roztoku hydroxidu draselného nebo hydroxidu sodného. Poté se roztok vytemperoval na požadovanou teplotu a byla přidána vypočítaná navážky vodního skla. Jakmile byla navážka skla přidána začal se měřit čas zgelovatění. Reakční směs nejdříve jemně zmléčněla a její transparentnost se postupně zmenšovala s přibýváním mléčného zákalu. V době vytvoření gelu byl roztok mléčný a téměř neprůhledný.

Přechod mezi roztokem a gelem lze zaznamenat pouhým okem. Výše zmíněný mléčný zákal indikuje vytváření gelu, jakmile se tedy roztok zakalil, bylo ho třeba pozorně sledovat. Při pomalém míchání roztok jakoby ztuhne (v tuto chvíli byl odečten čas), tento jev je lépe pozorovatelný při míchání roztoku skleněnou tyčinkou. Další postupem jak zjistit přechod sol-gel bylo nechat roztok stéct z tyčinky na stěnu kádinky případně ho tyčinkou rozečtít po její stěně a sledovat tekutost. Tenhle postup se osvědčil při dlouhých dobách zgelovatění, kde byl přechod pozvolný a takto se lépe sledoval.

Při teplotách nad 60°C se osvědčilo nahýbání kádinky s roztokem a sledovat zmíněné stékání po její stěně, protože byl roztok přikryt hliníkovou fólií aby se zamezilo odpařování. Až těsně před přechodem sol-gel byla použita skleněná tyčinka pro přesnější určení doby zgelovatění.

Dobu zgelovatění lze samozřejmě určit instrumentálně a to metodami založenými na sledování reologických vlastností roztoku. Avšak ze získaných závislostí jde vidět, že vizuální způsob určování doby zgelovatění je pro tuto studii dostačující.

6 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ

6.1 Hliník

Při všech měřeních byly roztoky připravovány stejným způsobem a v souladu s postupem uvedeným v reprodukované práci. V 50ml hydroxidu o požadované koncentraci byla rozpuštěna navážka 2g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ respektive 1,575g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ při použití sodného hydroxidu. Poté byl roztok vytemperován na požadovanou teplotu a bylo přidáno 2,485g draselného vodního skla nebo 1,581g sodného, při zkoumání reakce v NaOH. Vodní sklo bylo přidáváno pomocí dávkovače. Na něm byla nastavena hodnota objemu, který nejbližší odpovídal požadované hmotnosti. Jak je vidět z **tab. č. 2** u hydroxidu draselného byla dávkovaná hmotnost vodního skla větší než vypočtená zatím co dávka sodného skla byla naopak nižší.

Tab. č. 2: Určení průměrné dávky draselného a sodného vodního skla při reakci „Si-Al“

Dávka draselného skla	m [g]	Dávka sodného skla	m [g]
1	2,54	1	1,55
2	2,52	2	1,56
3	2,52	3	1,59
4	2,5	4	1,58
5	2,51	5	1,55
6	2,51	6	1,54
7	2,5	7	1,55
8	2,5	8	1,57
9	2,49	9	1,56
10	2,49	10	1,57
Průměr:	2,508g	Průměr:	1,562g

6.1.1 Určení přesného reakčního poměru

V této kapitole je upřesněn reakční poměr výchozích surovin z důvodu nepřesného dávkování vodního skla dávkovačem. V **tab. č.3** je uvedeno množství surovin reagujících v kádince a z toho vyplývající reakční poměr Si:Al.

Tab.č.3: Určení reakčního poměru Si:Al

KOH				
m ₁ [g]	m ₂ [g]	n _{Al} [mmol]	n _{Si} [mmol]	poměr Si:Al
2	2,508	4,2177	8,4731	2,009:1
NaOH				
m ₃ [g]	m ₄ [g]	n _{Al} [mmol]	n _{Si} [mmol]	poměr Si:Al
1,575	1,562	4,1997	8,2939	1,974:1

kde: m₁ – navážka $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

m₂ – průměrná dávkovaná hmotnost draselného vodního skla

m₃ – navážka $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

m₄ – průměrná dávkovaná hmotnost sodného vodního skla

n_{Al} – látkové množství hliníku v navážce $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ případně $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

n_{Si} – látkové množství křemíku v průměrné dávce draselného případně sodného vodního skla

Jak je vidět ideální reakční poměr Si:Al (2:1) zůstal prakticky nezměněn i přes nepřesné dávkování vodního skla.

6.2 Zinek

Roztoky při zkoumání reakce mezi zinečnanem a křemičitanem byly připravovány opět analogicky s předchozí prací pouze s jedním malým rozdílem. Navážka 1,222 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nebyla rozpouštěna přímo v reakční kádince ale 12,22 g bylo rozpuštěno v 250 ml baňce a tento roztok byl pomalu, za stálého míchání, přidán k vypočtenému objemu destilované vody a hydroxidu. Potom v objemu 25 ml je požadovaná navážka 1,222 g. Přesné dávkované hmotnosti jsou uvedeny v **tab. č. 4**.

Tab.č.4: Dávkování roztoků při přípravě reakční směsi „Si-Zn“

C_{KOH}	V_{KOH}	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	V_{ZnSO_4}
1,1	13,7	11,3	25
1,2	15	10	25
1,3	16,2	8,8	25
1,35	16,8	8,2	25
1,4	17,5	7,5	25
1,5	18,7	6,3	25

Kde: C_{KOH} – výsledná koncentrace hydroxidu v 50ml roztoku

V_{KOH} – dávkovaný objem KOH o koncentraci 4 mol / l

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – dávkovaný objem destilované vody

V_{ZnSO_4} – dávkovaný objem roztoku $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12,22 g v 250 ml)

K takto připraveným roztokům bylo přidáno 1,88 g draselného vodního skla nebo 1,19 g sodného (při použití NaOH) aby zůstal zachován reakční poměr Si:Zn = 3:2. Vodní sklo bylo opět přidáváno pomocí dávkovače a průměrná dávkovaná hmotnost je uvedena v **tab. č. 5**.

Tab.č.5: Určení průměrné dávky draselného a sodného vodního skla při reakci „Si-Zn“

Dávka draselného skla	m [g]	Dávka sodného skla	m [g]
1	1,95	1	1,21
2	1,92	2	1,24
3	1,93	3	1,24
4	1,92	4	1,22
5	1,94	5	1,2
6	1,95	6	1,24
7	1,91	7	1,23
8	1,93	8	1,23
9	1,94	9	1,21
10	1,92	10	1,23
Průměr:	1,931	Průměr:	1,225

6.2.1 Určení přesného reakčního poměru

Množství reagujících surovin je uvedeno v **tab. č. 6** a z nich je vypočítán reakční poměr.

Tab.č.6: Určení reakčního poměru Si:Zn

KOH				
m ₁ [g]	m ₂ [g]	n _{Zn} [mmol]	n _{Si} [mmol]	poměr Si:Zn
1,222	1,931	4,249	6,5238	3,07:2
NaOH				
m ₁ [g]	m ₃ [g]	n _{Zn} [mmol]	n _{Si} [mmol]	poměr Si:Zn
1,222	1,225	4,249	6,5033	3,06:2

kde: m₁ – hmotnost ZnSO₄ · 7H₂O obsažená v 25 ml zásobního roztoku

m₂ – průměrná dávkovaná hmotnost draselného vodního skla

m₃ – průměrná dávkovaná hmotnost sodného vodního skla

n_{Zn} – látkové množství zinku v 25 ml zásobního roztoku ZnSO₄ · 7H₂O

n_{Si} – látkové množství křemíku v průměrné dávce draselného případně sodného vodního skla

Jak vidíme reakční poměr opět zůstal velmi přesný, ikdyž dávkované hmotnosti vodního skla byly poněkud vyšší než vypočítané.

6.3 Cín

Roztoky pro zkoumání reakce „Si-Sn“ byly připravovány stejně jako v případě hliníku. V 50ml hydroxidu draselného (případně sodného při zkoumání reakce v NaOH) o příslušné koncentraci bylo rozpuštěno 1,4 g SnCl₄ · 7H₂O. Nutno poznamenat, že SnCl₄ · 7H₂O nebyl ve formě prášku, protože byl vystaven na vzduchu zvlhnul a následně se spojil do kompaktní hmoty, která musela před vážením nadrcena. Z toho lze předpokládat, že obsahoval více vody než bylo uvedeno na prachovnici. Tento nedostatek však byl v praktické části

zanedbán, pro malý vliv na studované reakce. K přidání vodního skla byl použit opět dávkovač a dávkované hmotnosti byly 3,215g draselného skla a 2,046g skla sodného, které byly opět přidány do vytemperovaného roztoku. Určení průměrné dávkované hmotnosti je uvedeno v **tab. č. 7**.

Tab.č.7: Určení průměrné dávky draselného a sodného vodního skla při reakci „Si-Sn“

Dávka draselného skla	m [g]	Dávka sodného skla	m [g]
1	3,24	1	2,06
2	3,25	2	2,08
3	3,23	3	2,07
4	3,25	4	2,07
5	3,23	5	2,09
6	3,23	6	2,06
7	3,22	7	2,07
8	3,24	8	2,06
9	3,23	9	2,06
10	3,21	10	2,07
Průměr:	3,233	Průměr:	2,069

6.3.1 Určení přesného reakčního poměru

Tab.č. 8: Určení reakčního poměru Si:Sn

KOH				
m_1 [g]	m_2 [g]	n_{Sn} [mmol]	n_{Si} [mmol]	poměr Si:Sn
1,4	3,233	3,622	10,920	3,01:1
NaOH				
m_1 [g]	m_3 [g]	n_{Sn} [mmol]	n_{Si} [mmol]	poměr Si:Sn
1,4	2,069	3,622	10,9843	3,03:1

kde: m_1 – navážka $SnCl_4 \cdot 7H_2O$

m_2 – průměrná dávkovaná hmotnost draselného vodního skla

m_3 – průměrná dávkovaná hmotnost sodného vodního skla

n_{Sn} – látkové množství cínu v navážce $SnCl_4 \cdot 7H_2O$

n_{Si} – látkové množství křemíku v průměrné dávce draselného případně sodného vodního skla

Z tabulky uvedené výše vyplývá, že reakční poměr je opět téměř ideální.

III. VÝSLEDKY A DISKUZE

7 ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA POČÁTEČNÍ KONCENTRACI HYDROXIDU PŘI REAKCI „SI-AL“

7.1 Hydroxid draselný

Závislost doby zgelovatění na počáteční koncentraci hydroxidu draselného byla sledována při třech různých teplotách 20°C, 30°C a 40°C. Jako počáteční koncentrace hydroxidu byly zvoleny hodnoty 0,7, 1, 1,5 a 2 mol / l, které se u všech teplot opakovaly. Naměřené hodnoty doby zgelovatění jsou uvedeny v **tab. č. 9**.

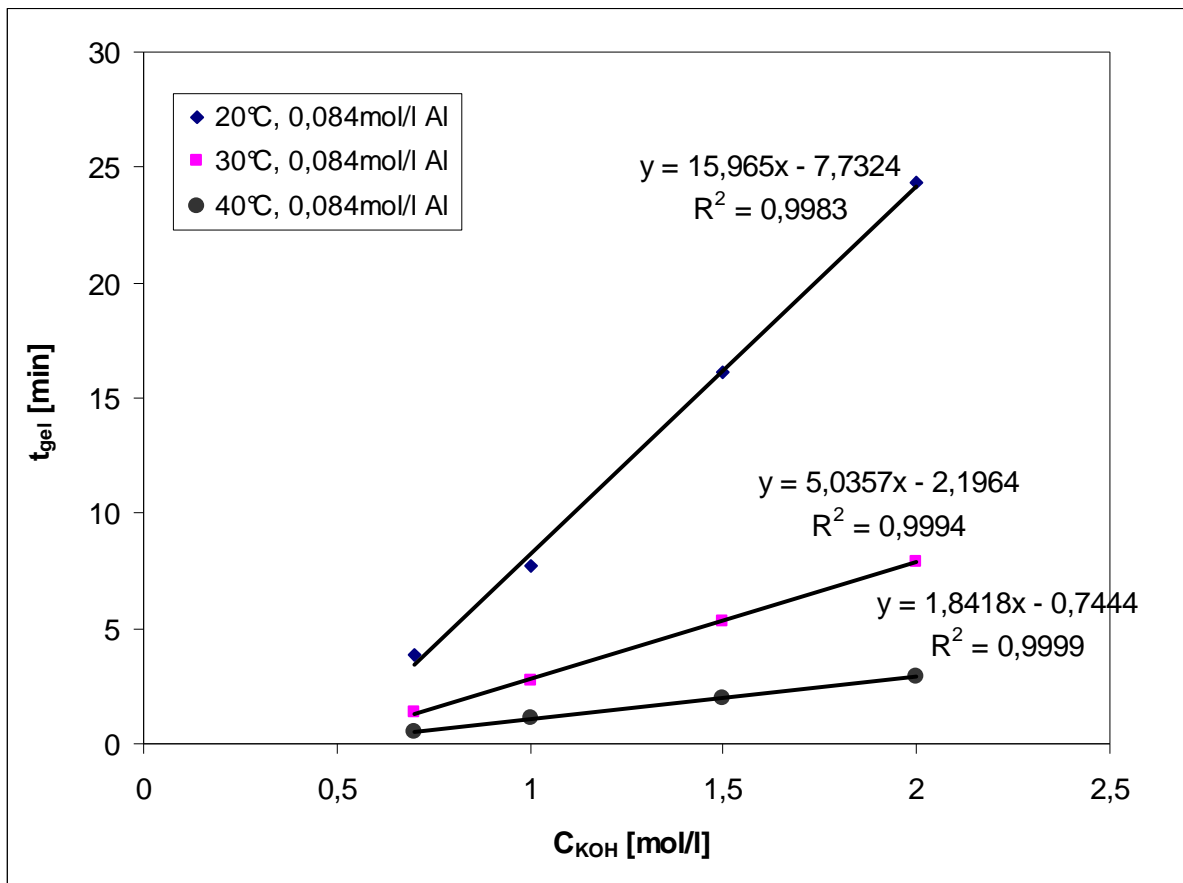
Tab. č. 9: Naměřené hodnoty doby zgelovatění pro KOH při reakci „Si-Al“

T[°C]	20°C	30°C	40°C
C_{KOH} [mol/l]			
]	t_{gel} [min]	t_{gel} [min]	t_{gel} [min]
0,7	3,84	1,4	0,55
1	7,75	2,75	1,1
1,5	16,15	5,35	2
2	24,35	7,9	2,95

Jak je vidět z **obr.č. 2** všechny závislosti jsou přímkového charakteru a vyplývá z nich, že doba zgelovatění se prodlužuje se vzrůstající koncentrací hydroxidu draselného. Tento jev byl již pozorován [23] ale nebyl vysvětlen. Podle reprodukováných autorů je tento nárůst doby zgelovatění způsoben rovnovážnou koncentrací:



Předpokládá se totiž, že kondenzaci podléhá pouze skupina $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ a deprotonovaná skupina $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ nikoli. Při vyšších koncentracích OH^- je ze skupin schopných kondenzace odebírán H^+ , tím se snižuje jejich koncentrace a rychlost reakce klesá.



Obr. č. 2: Závislost doby zgelovatění při reakci „Si-Al“ na počáteční koncentraci KOH pro tři různé teploty. Molární poměr byl ve všech případech 2:1.

To je v souladu s výsledky z předešlé práce prof. Vondrušky a dr. Bednaříka. Dále je z **obr. č. 2** vidět, že při 20°C je nárůst doby zgelovatění mnohem větší než u vyšších teplot. Teoreticky vzato při dostatečně velké teplotě by doba zgelovatění byla téměř nezávislá na počáteční koncentraci KOH, neboť funkce této závislosti by rostla jen minimálně.

7.2 Hydroxid sodný

Závislost doby zgelovatění na počáteční koncentraci hydroxidu sodného byla pro srovnání sledována za stejných teplot i koncentrací hydroxidu. Pouze místo draselno-hlinité soli byl použit dusičnan hlinitý aby v reakční směsi byly pouze ionty Na^+ a draselné ionty obsažené v $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ nežádoucím způsobem neovlivňovaly průběh reakce. Taktéž

draselné vodní sklo bylo vyměněno za sodné. Hodnoty uvedené v **tab. č. 10** byly naměřeny při pozorování reakce v tomto prostředí.

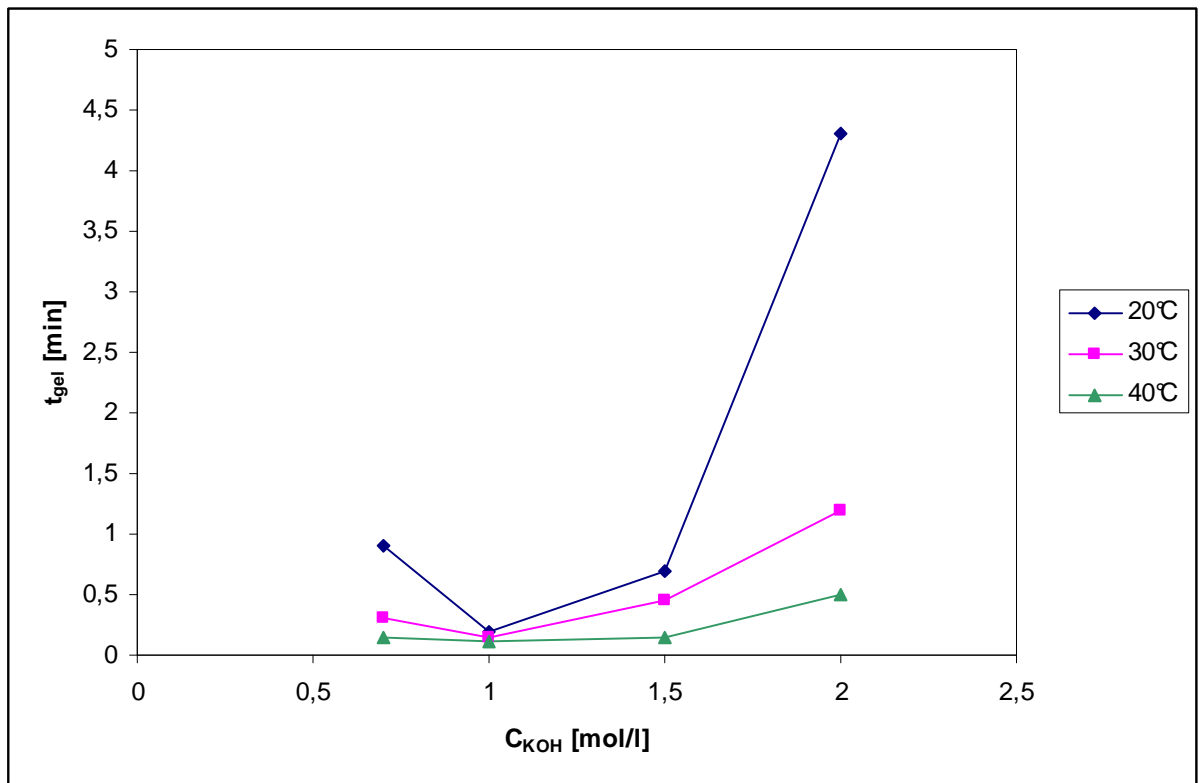
Tab. č. 10: Naměřené hodnoty doby zgelovatění pro NaOH při reakci „Si-Al“

T[°C]	20°C	30°C	40°C
	t_{gel}	t_{gel}	t_{gel}
C_{NaOH}	[min]	[min]	[min]
0,7	0,9	0,3	0,15
1	0,2	0,15	0,11
1,5	0,7	0,45	0,15
2	4,3	1,2	0,5

Při provádění reakce v roztoku hydroxidu sodného ale nevznikal gel jako takový. Po přidání sodného skla do roztoku hliníku se neobjevil bílý zákal typický pro průběh reakce v KOH. Místo toho se v reakční směsi téměř okamžitě začaly objevovat kousičky bílé sraženiny, které za chvíli vyplnily celý objem reakční směsi. Naměřené časy v **tab. č. 10** ukazují jak dlouho trvalo, než sraženina vznikla v celém reakčním objemu. Tedy dobu než zreagovaly výchozí suroviny.

Vznik sraženiny je pravděpodobně způsoben tím, že atom sodíku má větší hydratační obal než atom draslíku a odebírá vodu ze vznikajícího gelu a ten netvoří prostorovou síť nýbrž sraženinu.

Z **obr. č. 3** je vidět, že vznik sraženiny nemá lineární závislost ale funkce je konvexně prohnutá. Další pozorování ukazuje, že při koncentraci hydroxidu sodného rovné 1 mol / l je vznik sraženiny téměř nezávislý na teplotě a sraženina vzniká téměř okamžitě po přidání vodního skla.



Obr. č. 3: Závislost doby zgelovatění při reakci „Si-Al“ na počáteční koncentraci NaOH pro tři různé teploty. Molární poměr byl ve všech případech 2:1.

Nutno poznamenat, že sraženina nebyla pokaždé stejná. V roztoku s nejnižší koncentrací, tedy 0,7 mol / l, byly kousky utvořené sraženiny větší a rychleji sedimentovaly. Se vzrůstající koncentrací se kousky zmenšovaly až do koncentrace nejvyšší, kde byly kousky nejmenší a sedimentace probíhala pomalu. Vrstva vody po usazení sraženiny byla největší u koncentrace 0,7 mol / l.

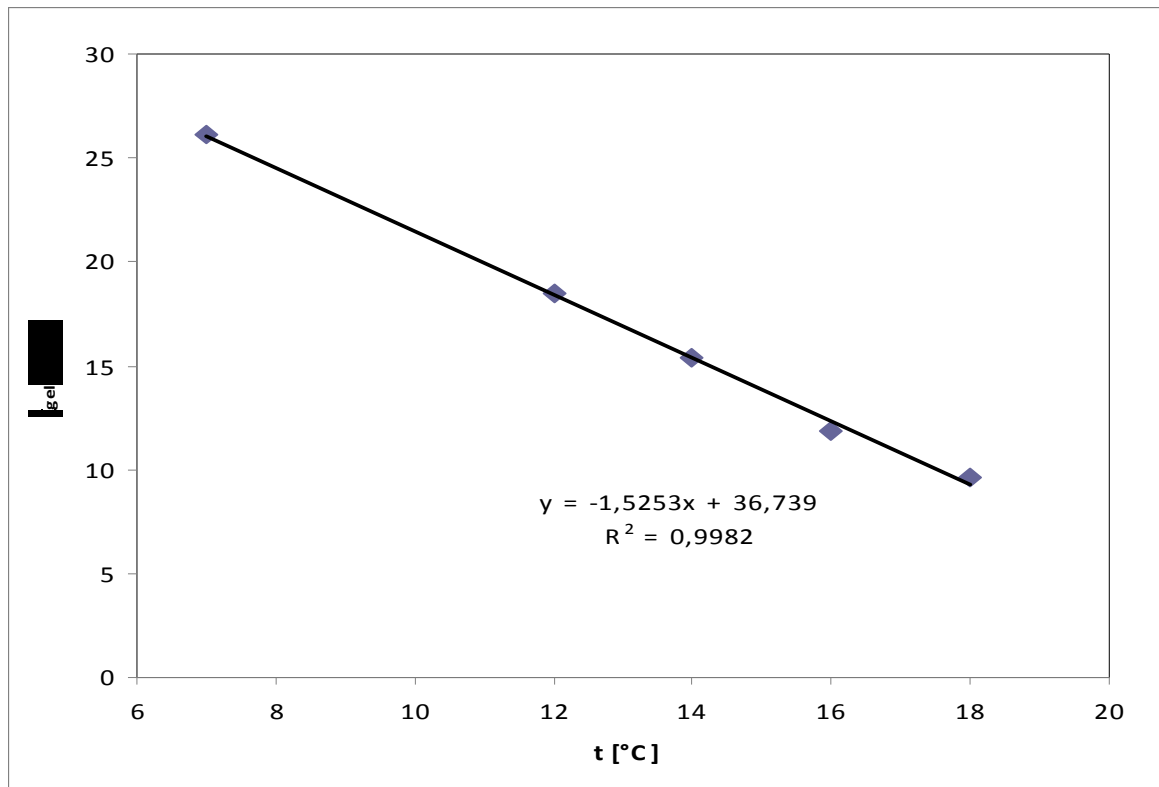
8 ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA TEPLITĚ PŘI REAKCI „SI-AL“

V této kapitole byl studován vliv teplota na dobu zgelovatění. Reakce byla prováděna v hydroxidu draselném, vzhledem k tomu, že při použití hydroxidu sodného nevzniká gel, tudíž nelze měřit dobu zgelovatění. Reakce probíhala ve vodném roztoku hydroxidu draselného o koncentraci 1 mol / l, při pěti různých teplotách a příslušné doby zgelovatění jsou uvedeny v **tab. č. 11**.

Tab. č. 11: Naměřené hodnoty doby zgelovatění při reakci „Si-Al“

T [°C]	t _{gel} [min]
7	26,1
12	18,5
14	15,4
16	11,9
18	9,6

Jak ukazuje **obr. č. 4** funkce je klesající. Z toho plyne, že doba zgelovatění, podle předpokladu, klesá s rostoucí teplotou protože vyšší teplota obecně urychluje chemické reakce.



Obr.č.4: Závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 1 mol / l. . Molární poměr Si:Al byl ve všech případech 2:1

Rychlost chemické reakce ovlivňuje rychlostní konstanta, jejíž závislost na teplotě popisuje Arrheniův vztah [24]:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad /11/$$

kde: k – rychlostní konstanta

A – frekvenční faktor

e – základ přirozených logaritmů

E_a - aktivační energie

R – univerzální plynová konstanta

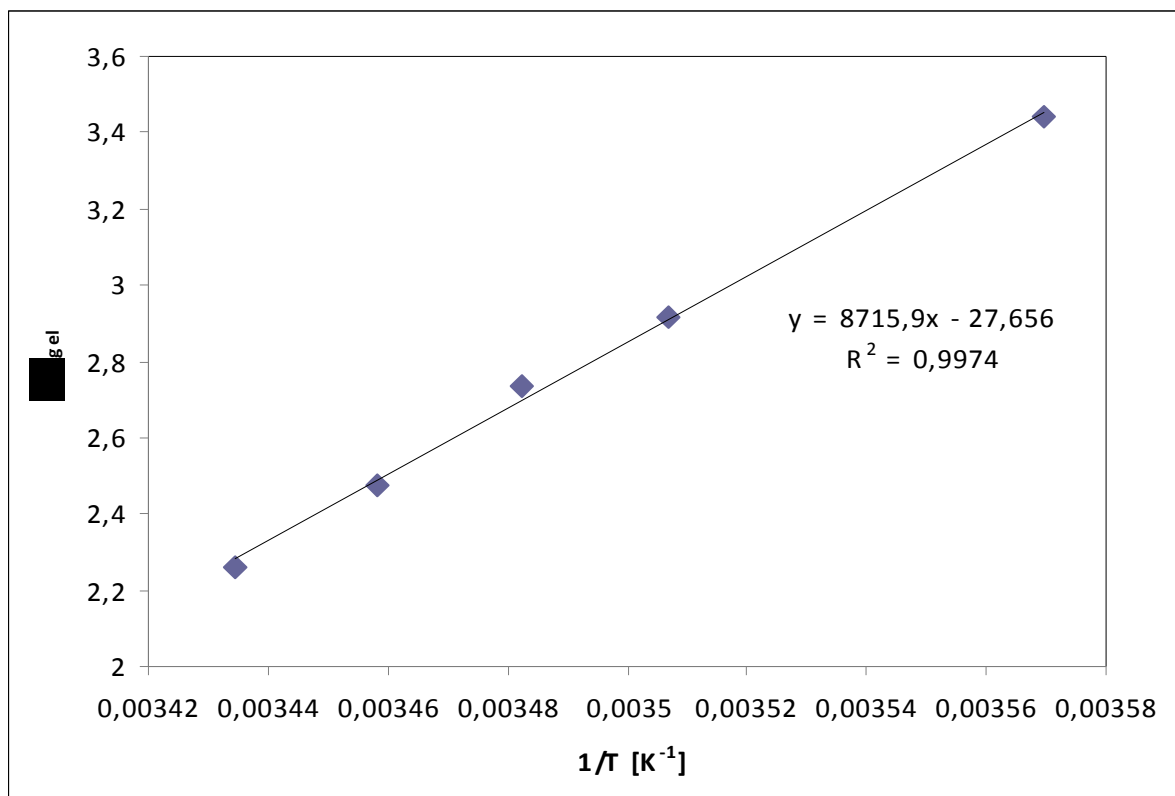
T – absolutní teplota

Graficky můžeme závislost rychlostní konstanty linearizovat tak, že vyneseme závislost $\ln(k)$ na $1/T$ což je tzv. Arrhenius plot a představuje ho zlogaritmovaná rovnice/12/:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

/12/

Byla tedy vynesena tato závislost, v našem případě $\ln(t_{\text{gel}})$ na $1/T$, a jak ukazuje **obr. č. 5** závislost je přímková. Potvrzuje se tedy, že jde chemickou reakci a ze směrnice přímky lze vypočítat hodnotu aktivační energie dané chemické reakce



Obr.č.5: Linearizovaná závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 1 mol / l. . Molární poměr Si:Al byl ve všech případech 2:1

Také se potvrzuje, že vizuální odečtení doby zgelovatění je dostatečné přesným kritériem pro sledování průběhu reakce.

9 ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA POČÁTEČNÍ KONCENTRACI HYDROXIDU PŘI REAKCI „SI-ZN“

9.1 Hydroxid draselný

Sledování této závislosti opět probíhalo při třech teplotách (20°C, 30°C a 40°C) a počáteční koncentrace hydroxidu byly zvoleny podobně jako v reprodukované práci. Naměřené hodnoty doby zgelovatění jsou uvedeny v **tab. č. 12**.

Tab.č.12: Naměřené doby zgelovatění pro KOH při reakci „Si-Zn“

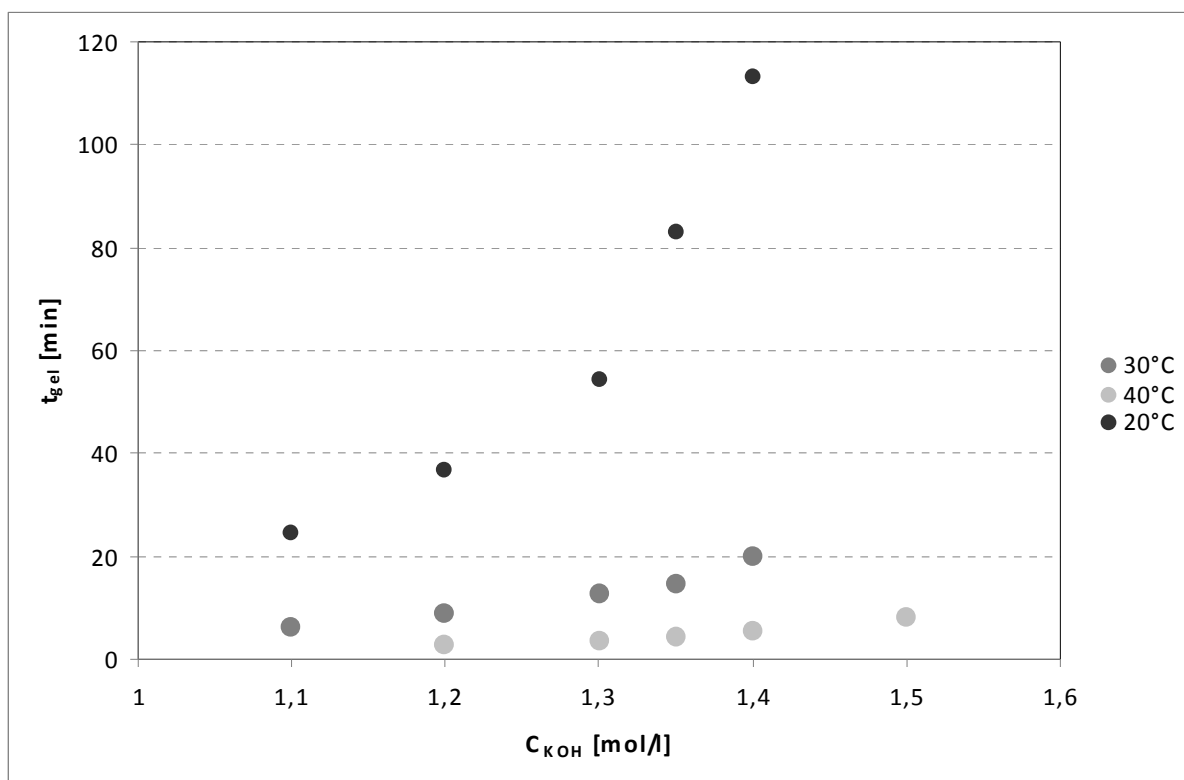
T[°C]	20°C	30°C	40°C
C _{KOH}	t _{gel} [min]	t _{gel} [min]	t _{gel} [min]
1,1	24,45	6	*
1,2	36,75	8,9	2,7
1,3	54,2	12,6	3,5
1,35	82,9	14,5	4,15
1,4	113,2	19,9	5,3
1,5	-	-	8,15

Při koncentraci 1,1 mol / l a 40°C se po vytemperování roztoku (před přidáním vodního skla)

objevil mléčný zákal, který pravděpodobně indikoval vysrážení Zn(OH)₂. Část zinku tedy přešla do hydroxidu a z toho důvodu nebyla doba zgelovatění měřena. Místo koncentrace 1,1 mol / l byla přidána koncentrace 1,5 mol / l aby měla závislost při všech teplotách pět bodů. U teplot 20°C a 30°C se roztok nezakalil nebylo tedy třeba přidávat koncentraci 1,5 mol / l. Zjištěné závislosti jsou vyneseny v **obr. č. 6** a jak je vidět doba zgelovatění opět stoupá se zvyšující se koncentrací KOH a nárůst je největší při nejnižší teplotě. To je

v souladu s hypotézou, že vyšší koncentrace hydroxidu snižuje počet skupin $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, které jsou schopny reakce a tím se zpomaluje reakční rychlost.

Závislosti ovšem nemají charakteru přímek, kromě pokusu prováděného při 40°C ale i tam je hodnota spolehlivost malá, jako v případě hliníku. Bude to pravděpodobně způsobeno tím, že se zinek, jak je známo, vyskytuje v alkalickém roztoku jako $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ nebo $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Při prováděném pokusu (pH=11-12) se zinek vyskytuje převážně jako $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ ale se zvyšující se koncentrací přibývá formy $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ [21] a to má za následek zrychlený růst doby zgelovatění, protože $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ je čtyřfunkční monomer a z toho lze usuzovat, že vzniká produkt jiného složení než při reakci trojfunkčního monomeru. Funkce závislosti je tedy konvexně prohnutá.



Obr.č. 6: Závislost doby zgelovatění při reakci „Si-Zn“ na počáteční koncentraci KOH pro tři různé teploty. Molární poměr byl ve všech případech 3:2.

Naměřené hodnoty jsou v souladu s těmi dříve naměřenými a potvrzují vyřčené závěry.

9.2 Hydroxid sodný

Reakce probíhaly za stejných podmínek jako předchozí kapitole s tím, že draselné sklo samozřejmě nahradilo sklo sodné a KOH nahradil NaOH. Dávkované objemy jsou uvedeny v tabulce s přihlédnutím na výše uvedené změny. Hodnoty zjištěné při pozorování reakce jsou uvedeny v **tab. č.13**.

Tab.č.13: Naměřené hodnoty doby zgelovatění pro NaOH při reakci „Si-Zn“

T[°C]	20°C	30°C	40°C
c NaOH	t _{gel}	t _{gel}	t _{gel}
1,1	*	*	*
1,2	-	-	-
1,3	-	-	-
1,35	-	-	-
1,4	-	-	-
1,5	-	-	-

U všech teplot při koncentraci 1,1 mol / l se po vytemperování objevil mléčný zákal, který byl pravděpodobně způsoben $Zn(OH)_2$ jak bylo vysvětleno v kapitole o sledování reakce v KOH.

V ostatních případech nebylo možno změřit čas zgelovatění, protože okamžitě po přidání skla do vytemperovaných roztoků vznikla sraženina podobná té, která vznikla při reakci „Si-Al“ v NaOH. Vznik sraženiny tedy nebyl závislý na teplotě ani na počáteční koncentraci hydroxidu a byl asi způsoben už dříve zmíněným velkým hydratačním obalem sodíku.

Vzhled sraženiny se opět měnil a to tak, že s rostoucí počáteční koncentrací hydroxidu se zmenšovaly utvořené kousky.

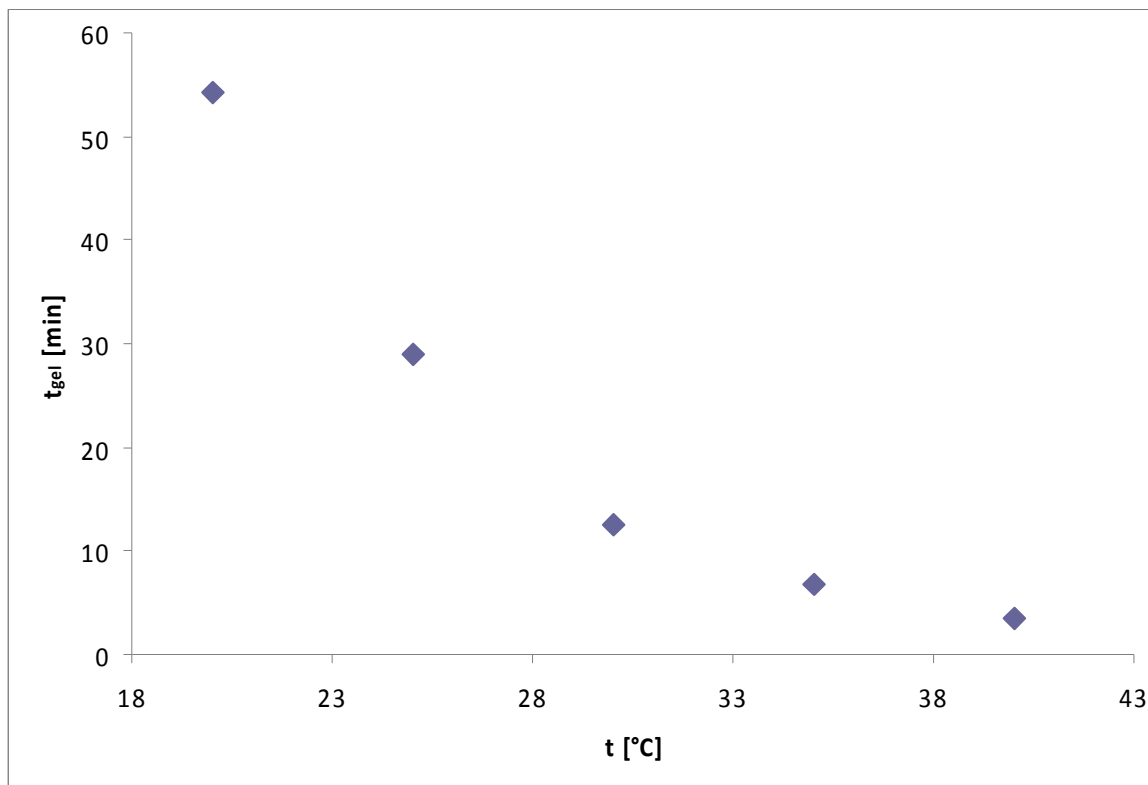
10 ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA TEPLITĚ PŘI REAKCI „SI-ZN“

Stejně jako u hliníku i u zinku byla zkoumána závislost doby zgelovatění na reakční teplotě. Reakce probíhala ve vodném roztoku hydroxidu draselného o koncentraci 1,3 mol / l při pěti různých teplotách. Postup při přípravě reakčních směsí je stále stejný a nemění se. Naměřené hodnoty doby zgelovatění jsou zveřejněny v **tab. č.14**.

Tab.č.14: Naměřené hodnoty doby zgelovatění při reakci „Si-Zn“

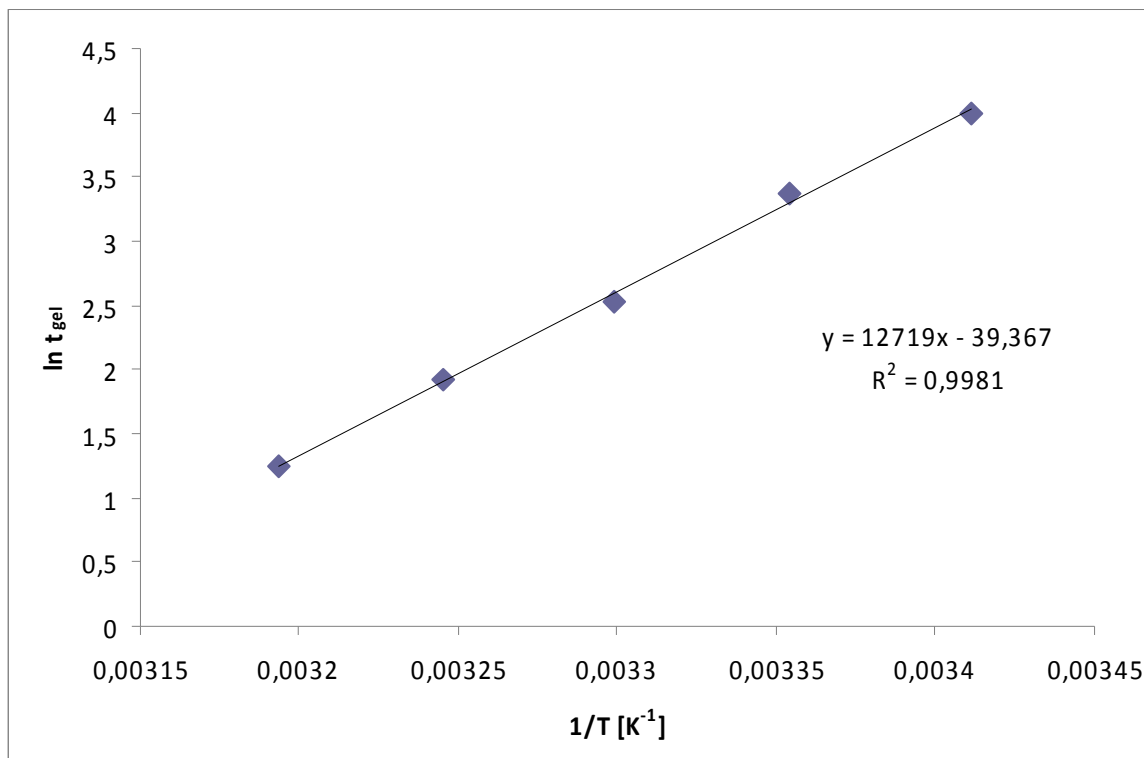
T[°C]	t _{gel} [min]
20	54,2
25	28,9
30	12,6
35	6,8
40	3,5

Po vynesení hodnot do grafu jsme získali **obr. č. 7**, kde je vidět opět klesající funkce, což dokazuje obecně známou pravdu, že zvyšující teplota urychluje chemické reakce.



Obr.č.7: Závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 1,3 mol / l. Molární poměr Si:Zn byl ve všech případech 3:2

Jak bylo řečeno rychlost chemické reakce ovlivňuje rychlostní konstanta jejíž závislost na teplotě popisuje Arrheniov vztah. Po zlogaritmování Arrheniova vztahu a vynesení hodnot do grafu získáme **obr. č. 8**. Funkce na tomto obrázku má téměř dokonalý charakter přímky.



Obr.č.8: Linearizovaná závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 1,3 mol / l. Molární poměr Si:Zn byl ve všech případech 3:2

To že je závislost přímková, stejně jako v případě hliníku opět dokazuje, že jde o skutečnou chemickou reakci a ze směrnice přímky můžeme vypočítat hodnotu aktivační energie. Tyto výsledky jsou plně v souladu s již dříve prezentovanými a potvrzují z nich vyvozené závěry.

11 ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA POČÁTEČNÍ KONCENTRACI HYDROXIDU PŘI REAKCI „SI-SN“

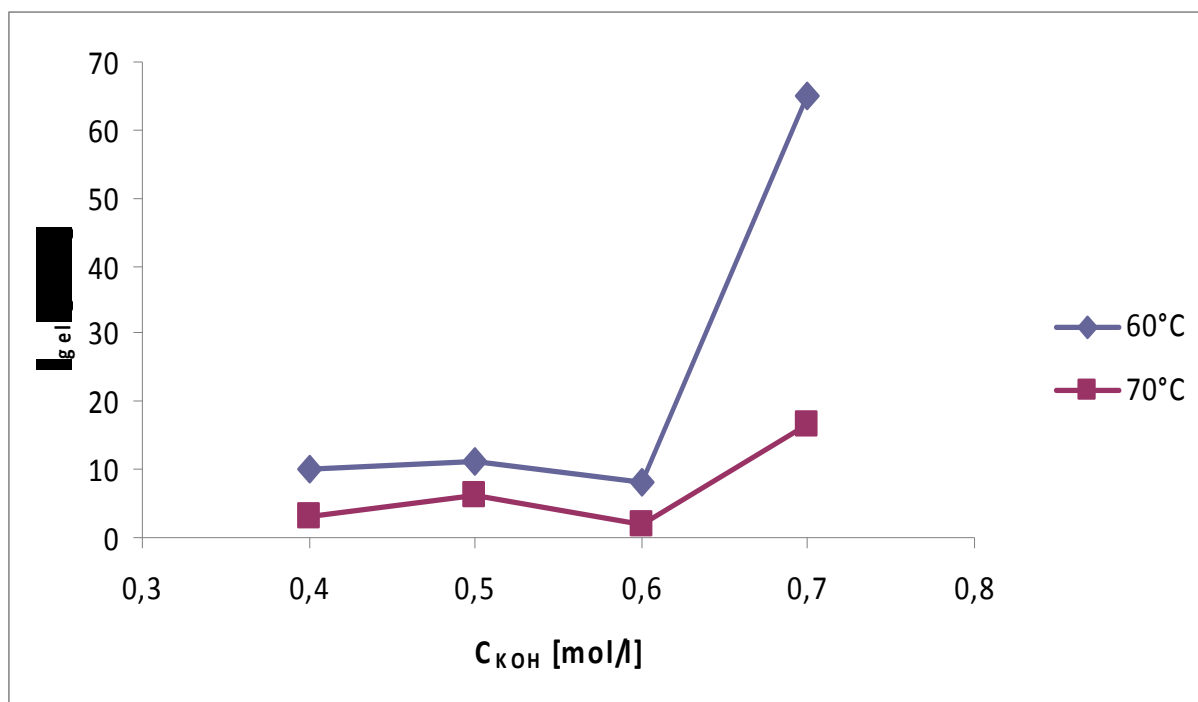
11.1 Hydroxid draselný

Studie závislosti doby zgelovatění na počáteční koncentraci hydroxidu draselného, nebyla v předešlé práci zveřejněna byly tedy zvoleny dvě teploty 60°C a 70°C při kterých pozorování probíhalo. Bylo nutno zvolit vyšší teploty než v předešlých případech poněvadž reakce „Si-Sn“ probíhá při nižších teplotách velmi pomalu a přechod sol-gel lze velmi těžko rozpoznat. Počáteční koncentrace hydroxidu draselného byla stanovena na 0,4, 0,5, 0,6 a 0,7 mol / l. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v **tab. č. 15**.

Tab.č.15: Naměřené doby zgelovatění pro KOH při reakci „Si-Sn“

T[°C]	60°C	70°C
C _{KOH}	t _{gel} [min]	t _{gel} [min]
0,4	9,9	2,95
0,5	11,2	6,1
0,6	8,3	2,1
0,7	65	16,8

Jak je vidět z **obr. č. 9** závislost probíhá odlišně od závislostí změřených u hliníku a zinku. Při koncentraci hydroxidu draselného 0,5 mol / l je opravdu zaznamenán růst doby zgelovatění oproti koncentraci 0,4 mol / l avšak při koncentraci 0,6 mol / l se doba zgelovatění zmenšila a to tak že byla menší než při koncentraci 0,4 mol / l. Což je v rozporu s teorií, že vyšší počáteční koncentrace hydroxidu zpomaluje reakci mezi křemičitanem a hydroxokomplexem amfoterního kovu. Dále nutno poznamenat, že gel vzniklý při koncentraci 0,6 mol / l byl více kompaktní než gely vzniklé při jiných koncentracích.



Obr. č. 9: Závislost doby zgelovatění při reakci „Si-Sn“ na počáteční koncentraci KOH pro dvě různé teploty. Molární poměr byl Si:Sn ve všech případech 3:1.

Pro vysvětlení neideálního průběhu závislosti bude třeba dalšího zkoumání a měření.

11.2 Hydroxid sodný

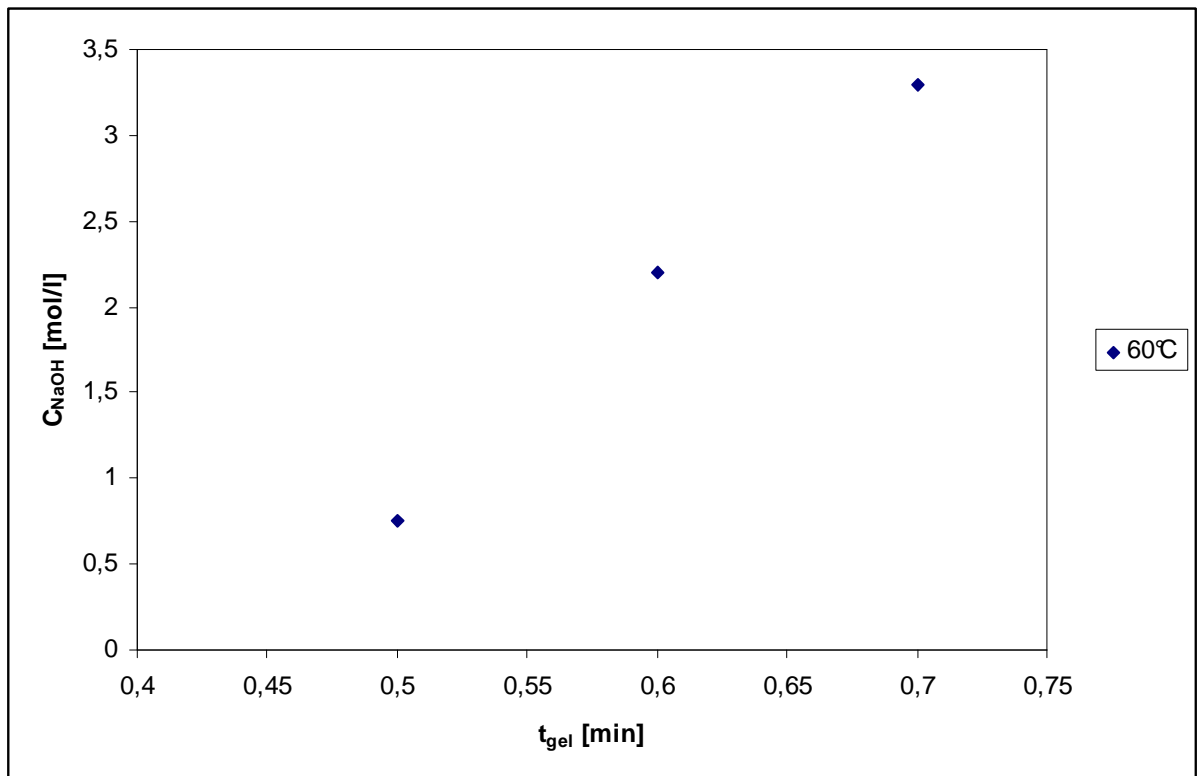
Reakce v hydroxidu sodném byla prováděna za stejných podmínek jako v předchozí kapitole pouze byly použity sodné suroviny (NaOH a sodné vodní sklo). Hodnoty zjištěné při tomto pozorování jsou uvedeny v **tab. č. 16**.

Tab. č. 16: Naměřené hodnoty doby zgelovatění pro NaOH při reakci „Si-Sn“

T[°C]	60°C	70°C
C _{NaOH}	t _{gel} [min]	t _{gel} [min]
0,4	*	-
0,5	0,75	-
0,6	2,2	0,45
0,7	3,3	0,95

Při teplotě 60°C a koncentraci NaOH rovné 0,4 mol / l se po přidání vodního skla roztok okamžitě mléčně zakalil a nebyl transparentní. Zákal způsobila bílá sraženina ve formě bílého prášku, který byl velmi jemný a téměř nesedimentoval. Po chvíli vznikl gel, ale hodnota doby zgelovatění byla pro výše uvedený zákal vyřazena. V případě sledování reakce při 70°C nemohla být doba zgelovatění změřena pro koncentrace 0,4 a 0,5 mol / l, protože po vytemperování roztoku na požadovanou teplotu se objevil bílý zákal, který byl pravděpodobně způsoben vysrážením Sn(OH)₄. Koncentrace hydroxokomplexu cínu byla tedy snížena a proto by reakce neproběhla při požadovaném poměru reakčních surovin.

V ostatních případech odpovídají uvedené časy vzniku bílé sraženiny. Tato sraženina byla velmi podobná té, která vznikla při reakci „Si-Al“ v hydroxidu sodném a podporuje hypotézu o negativním vlivu sodného iontu na průběh reakce. Jen pro pořádek je na **obr. č. 10** vynesena tříbodová závislost doby zgelovatění na počáteční koncentraci hydroxidu sodného pro teplotu 60°C. Jak je vidět doba vzniku sraženiny se opět prodlužuje s rostoucí počáteční koncentrací hydroxidu sodného.



Obr.č. 10: Závislost doby zgelovatění při reakci „Si-Sn“ na počáteční koncentraci NaOH pro teplotu 60°C. Molární poměr Si:Sn byl ve všech případech 3:1.

Vzhled sraženiny při reakci „Si-Sn“ byl poněkud odlišný od ostatních. Bílé kousky, které představovaly sraženinu, byly obklopeny transparentní hmotou, která vypadala jako klasický gel vniklý při reakci v KOH. Je tedy možné, že jakmile přejde určité množství Na^+ iontů do sraženiny, klesne jejich koncentrace v roztoku a reakce jimi není negativně ovlivňována. Lze tak vysvětlit fakt, že ve výsledném produktu byla jak sraženina tak i gel.

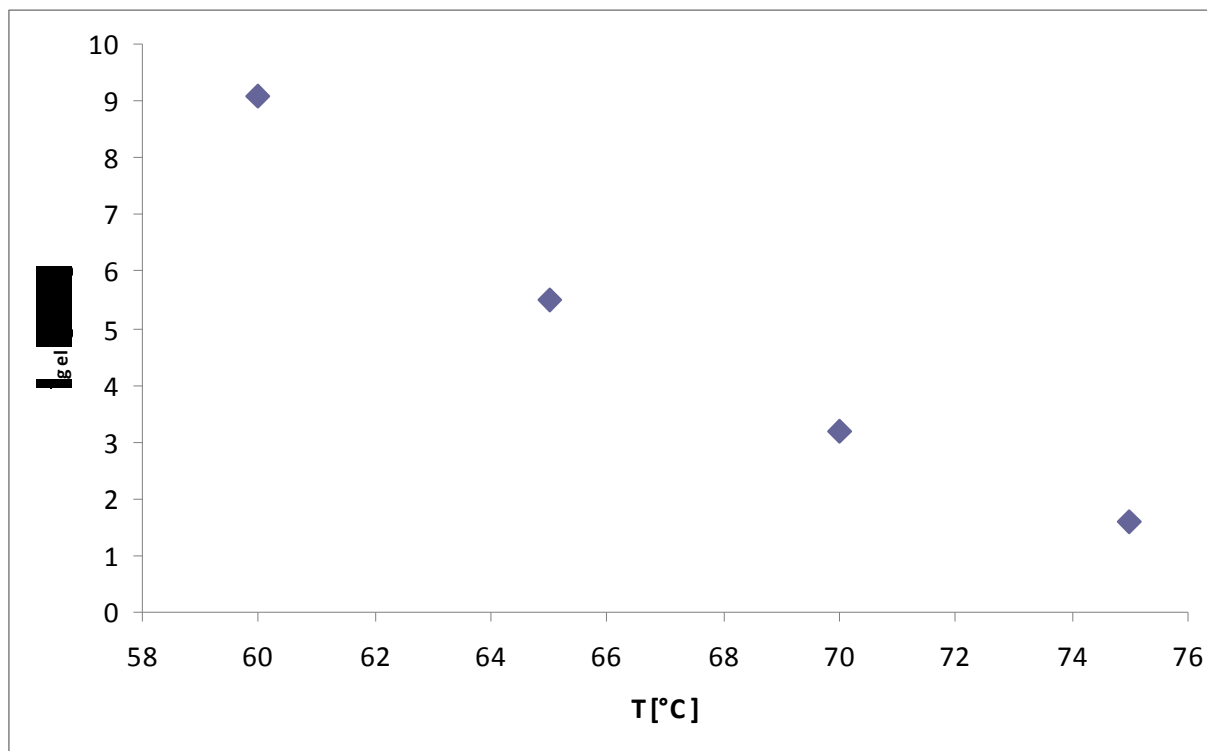
12 ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA TEPLITĚ PŘI REAKCI „SI-SN“

V této části studie bude opět sledována závislost doby zgelovatění na reakční teplotě. Reakce byla prováděna při čtyřech různých teplotách v hydroxidu draselném o koncentraci 0,6 mol / l. Opět byl použit hydroxid draselný a draselné vodní sklo. Poněvadž při použití sodných surovin reakce neprobíhá ideálně a vzniklý produkt nelze považovat za klasický gel. Zjištěné hodnoty doby zgelovatění jsou uvedeny v **tab. č.17**.

Tab. č. 17: Naměřené hodnoty doby zgelovatění při reakci „Si-Sn“

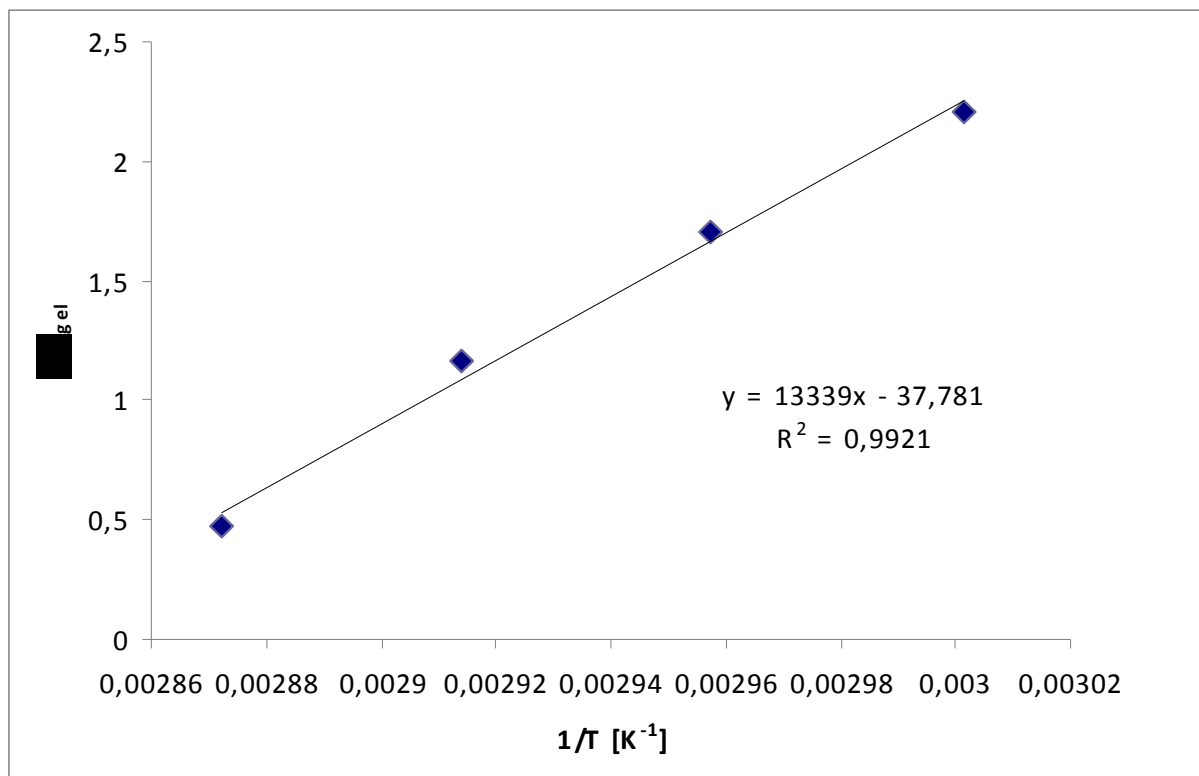
T [°C]	t _{gel} [min]
75	1,6
70	3,2
65	5,5
60	9,1

Hodnoty závislosti byly vyneseny do grafu a na **obr. č. 11** vidíme její průběh. Podle předpokladu platí, že s rostoucí teplotou opět klesá doba zgelovatění, což se potvrdilo u i ostatních kovů. Funkce nemá lineární charakter ale je mírně konvexně prohnutá.



Obr.č.11: Závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 0,6 mol /l. Molární poměr Si:Sn byl ve všech případech 3:1

Na **obr. č. 12** vidíme linearizovanou podobu závislosti doby zgelovatění na teplotě tzv. Arrhenius plot. Funkce má tvar téměř dokonalé přímky a to znamená, že i v případě cínu se jedná o skutečnou chemickou reakci a opět ze směrnice přímky můžeme zjistit aktivační energii dané reakce.



Obr.č.12: Linearizovaná závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 0,6 mol / l. . Molární poměr Si:Sn byl ve všech případech 3:1

ZÁVĚR

Cílem této práce byla reprodukce studie prof. Vondrušky a dr. Bednaříka o polykondenzaci křemičitanu s hydroxokomplexy amfoterních kovů ve vodném roztoku alkalického hydroxidu a potvrdit či vyvrátit jimi vyvozené závěry.

Při studiu závislosti doby zgelovatění na počáteční koncentraci hydroxidu se ukázalo že doba zgelovatění roste s rostoucí počáteční koncentrací hydroxidu. To je v souladu s reprodukovánými daty. Dále bylo zjištěno, že v případě reakce „Si-Sn“ tato závislost neprobíhá ideálně a pro její vysvětlení bude třeba dalšího bádání. Také bylo zjištěno, že při použití sodných surovin se při reakci netvoří gel ale sraženina. Vznik této sraženiny je pravděpodobně způsoben sodíkem a jeho velkým hydratačním obalem, který odebírá vodu z reakční směsi a tím urychluje reakci. Takto urychlená reakce se projeví tak, že nevznikne zesíťovaný gel v celém objemu jako při použití draselných surovin ale jakési hrudky sraženiny, která na sebe neváže vodu jako gel a většinou rychle sedimentuje. To potvrzuje, že při použití draselných surovin má geopolymery lepší vlastnosti než při použití sodných.

Rovněž byla zkoumána závislost doby zgelovatění na teplotě a ve všech případech studovaných reakcí byla prokázána vysoká závislost doby zgelovatění na teplotě reakční směsi. Což potvrzuje výsledky prof. Vondrušky a dr. Bednaříka stejně jako fakt, že logaritmus doby zgelovatění naprosto lineárně závisí na reciproké hodnotě absolutní teploty, což je v souladu s teorií reakční kinetiky. Bylo tedy potvrzeno, že reakce mezi křemičitanem a hydroxokomplexy studovaných amfoterních kovů je skutečná polykondenzační reakce druhého řádu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Cementárny a emise skleníkových plynů [online]. [cit. 2009-04-05]. Dostupný z WWW:
<http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/cementarny_a_emise_sklenikovyh_plynu.pdf>.
- [2] Yao Jun Zhang, Yong Lin Zhao, Hai Hong Li, De Long Xu: *Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag*. Journal of Materials Science. 2008, vol. 43, s. 7141-7147
- [3] František Škvára, Lubomír Kopecký, Vít Šmilauer, Zdeněk Bittnar: *Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash*. Journal of Hazardous Materials. 2009, vol
- [4] Ioanni Maragkos, Ioanna P. Ggiannopoulou, Dimitrios Panias: *Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers*. Minerals Engineering. 2008, vol. 22, s. 196-203.
- [5] T. W. Cheng, J.P. Chiu: *Fire-resistant kopolymer produced by granulated blast furnace slag*. Mineral Engineering. 2003, vol. 16, s. 205-210
- [6] T. Bakharev: *Resistance of kopolymer materials to acid attack*. Cement and Concrete Research. 2003, vol. 35, s. 658-670.
- [7] J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer and L. Lorenzen: *The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications*. Minerals Engineering. 1997, vol. 10, s. 659-669.
- [8] Vratislav Bednařík, Milan Vondruška, Roman Slavík a Jaroslav Melar: *Polykondenzace křemičitanu s hydroxokomplexy některých amfoterních prvků ve vodném roztoku*. Inorganic Reaction Mechanisms. Vol.6, s. 327-335
- [9] MLEZIVA, J., KÁLAL, J.: *Základy makromolekulární chemie*. Praha, SNTL / ALFA, 1986. 380 s.
- [10] *Polykondenzace* [online]. [cit. 2009-05-01]. Dostupný z WWW:
<<http://projektalfa.ic.cz/polykondenzace.htm>>.
- [11] Karel Veselý: *Polyreakce*. Praha, SNTL, 1955. 228 s.
- [12] Artur Stoy: *Úvod do makromolekulární chemie*. Praha, SNTL, 1973. 236 s.
- [13] KUČERA, M.: *Vznik makromolekul I.: Obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*. Brno, Vutium, 2003. 172 s.
- [14] Bruno Vollmert: *Základy makromolekulární chemie*. Praha, nakladatelství Československé akademie věd, 1970. 776 s.

- [15] H. Remy: *Anorganická chemie I, II*. Praha, SNTL, 1961. 1575 s.
- [16] PANIAS, D., ASIMIDIS, P., PASPALIARIS, I.: *Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment*. Hydrometallurgy. 2001, vol. 59, is. 1, s. 15-29
- [17] Pál Sipos: *The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions — A review*. Journal of Molecular Liquids. 2009, vol. 146, s. 1–14
- [18] Cotton and Wilkinson: *Anorganická chemie*. Praha, nakladatelství Československé akademie věd, 1973. 1104 s.
- [19] Natalia V. Plyasunova 1, Yu Zhang, Mamoun Muhammed: *Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions V. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Co²⁺ at 298.15 K*. Hydrometallurgy 1998, vol. 48 s. 153–169
- [20] R. B. Heslop, K. Jones: *Anorganická chemie průvodce pro pokročilé studium*. Praha, SNTL, 1982. 836 s.
- [21] Yu Zhang, Mamoun Muhammed: *Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn²⁺ at 298.15 K*. Hydrometallurgy 2001, vol.60, s. 215–236
- [22] Natalia V. Plyasunova 1, Yu Zhang, Mamoun Muhammed: *Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions V. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Ni²⁺ at 298.15 K*. Hydrometallurgy. 1998, vol. 48, s. 43-63
- [23] L.S.D. Glasser and G. Harvey: *The unexpected behaviour of potassium aluminosilicate solutions*. Journal of the chemical society. Chemical communications, 1984. s. 319-325
- [24] J. E. House: *Principles of chemical kinetice, 2nd ed*. Elsevier, 2007, s.16-20

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.č.1: Závislost snadnosti cyklizace na počtu členů v kruhu	11
Obr. č. 2: Závislost doby zgelovatění při reakci „Si-Al“ na počáteční koncentraci KOH pro tři různé teploty. Molární poměr byl ve všech případech 2:1	34
Obr. č. 3: Závislost doby zgelovatění při reakci „Si-Al“ na počáteční koncentraci NaOH pro tři různé teploty. Molární poměr byl ve všech případech 2:1	36
Obr.č.4: Závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 1 mol / l. . Molární poměr Si:Al byl ve všech případech 2:1	38
Obr.č.5: Linearizovaná závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 1 mol / l. . Molární poměr Si:Al byl ve všech případech 2:1	39
Obr.č. 6: Závislost doby zgelovatění při reakci „Si-Zn“ na počáteční koncentraci KOH pro tři různé teploty. Molární poměr byl ve všech případech 3:2.....	41
Obr.č.7: Závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 1,3 mol / l. Molární poměr Si:Zn byl ve všech případech 3:2	44
Obr.č.8: Linearizovaná závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantn í koncentraci KOH 1,3 mol / l. Molární poměr Si:Zn byl ve všech případech 3:2.....	45
Obr. č. 9: Závislost doby zgelovatění při reakci „Si-Sn“ na počáteční koncentraci KOH pro dvě různé teploty. Molární poměr byl Si:Sn ve všech případech 3:1.....	47
Obr.č. 10: Závislost doby zgelovatění při reakci „Si-Sn“ na počáteční koncentraci NaOH pro teplotu 60°C. Molární poměr Si:Sn byl ve všech případech 3:1.....	49
Obr.č.11: Závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 0,6 mol / l. Molární poměr Si:Sn byl ve všech případech 3:1.....	51
Obr.č.12: Linearizovaná závislost doby zgelovatění na teplotě, při konstantní koncentraci KOH 0,6 mol / l. . Molární poměr Si:Sn byl ve všech případech 3:1.....	52

SEZNAM TABULEK

Tab. č. 1: Přehled amfoterních prvků.....	17
Tab. č. 2: Určení průměrné dávky draselného a sodného vodního skla při reakci „Si-Al“	26
Tab. č. 3: Určení reakčního poměru Si:Al.....	27
Tab. č. 4: Dávkování roztoků při přípravě reakční směsi „Si-Zn“	28
Tab. č. 5: Určení průměrné dávky draselného a sodného vodního skla při reakci „Si-Zn“	29
Tab. č. 6: Určení reakčního poměru Si:Zn.....	30
Tab. č. 7: Určení průměrné dávky draselného a sodného vodního skla při reakci „Si-Sn“	31
Tab. č. 8: Určení reakčního poměru Si:Sn.....	32
Tab. č. 9: Naměřené hodnoty doby zgelovatění pro KOH při reakci „Si-Al“	34
Tab. č. 10: Naměřené hodnoty doby zgelovatění pro NaOH při reakci „Si-Al“	36
Tab. č. 11: Naměřené hodnoty doby zgelovatění při reakci „Si-Al“	38
Tab. č. 12: Naměřené doby zgelovatění pro KOH při reakci „Si-Zn“	41
Tab.č.13: Naměřené hodnoty doby zgelovatění pro NaOH při reakci „Si-Zn“	43
Tab.č.14: Naměřené hodnoty doby zgelovatění při reakci „Si-Zn“	44
Tab.č.15: Naměřené doby zgelovatění pro KOH při reakci „Si-Sn“	47
Tab. č. 16: Naměřené hodnoty doby zgelovatění pro NaOH při reakci „Si-Sn“	49
Tab.č. 17: Naměřené hodnoty doby zgelovatění při reakci „Si-Sn“	51

