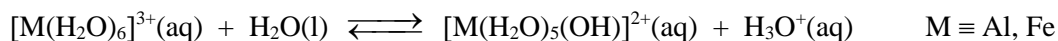


Príprava hydratovaného oxidu hlinitého – Postup práce

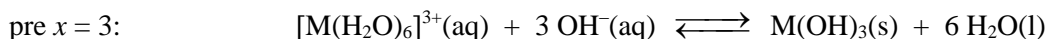
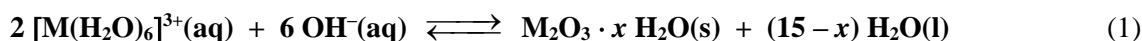
Oxid hlinitý je biela, vo vode nerozpustná látka. Je známy vo viacerých modifikáciách, najčastejšie sú to α (korund), γ a amorfný prášok (alumina). Často sa vyskytuje v hydratovaných podobách, ktoré tvoria plynulý prechod medzi Al_2O_3 a $\text{Al}(\text{OH})_3$. Podľa spôsobu prípravy a podľa veľkosti povrchu sa mení aj chemická reaktivita oxidu hlinitého.

V prírode sa vyskytujú zlúčeniny hliníka často znečistené železitými zlúčeninami. Hlinité a železité soli vo vodných roztokoch hydrolyzujú za tvorby príslušných akva-hydroxidokomplexov a oxóniových kationov. Rovnicu hydrolyzy do prvého stupňa možno vo všeobecnosti vyjadriť v iónovom tvare

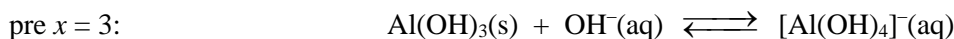


Chemické zloženie hydratovaného oxidu kovu obyčajne nezodpovedá presne jeho hydroxidu, ale predstavuje zmes rôzne hydratovaných oxidov, prípadne hydroxid-solí rôzneho zloženia. Postupom uvedeným ďalej však získame produkt, ktorý sa svojím zložením blíži k zloženiu hydroxidu hlinitého, preto uvádzame aj príslušné reakcie pre hydroxid hlinitý. Dokážte, že trihydrát oxidu hlinitého je hydroxid hlinitý!

❶ Ak do roztoku hlinitej, resp. železitej soli pridáme hydroxidové anióny, vyzráža sa biela želatínová zrazenina hydratovaného oxidu hlinitého, resp. hnedá zrazenina hydratovaného oxidu železitého.

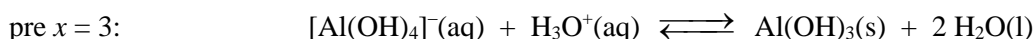


❷ Ak sa k amfotérnej zrazenine hydratovaného oxidu hlinitého pridá nadbytok iónov OH^- , dochádza k jej „rozpúšťaniu“ za tvorby hydroxidohlinitanov podľa rovnice

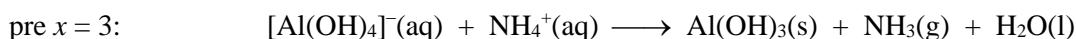
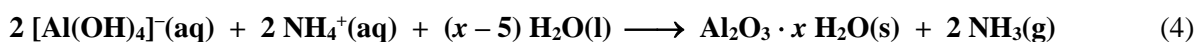


Hydratovaný oxid železitý, na rozdiel od hydratovaného oxidu hlinitého, nemá amfotérne vlastnosti, teda v nadbytku alkalických hydroxidov sa „nerozpúšťa“.

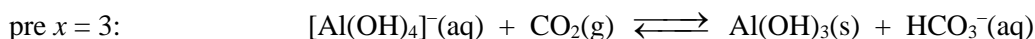
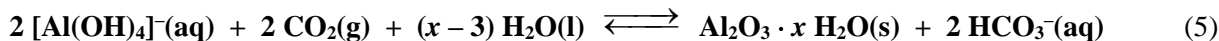
❸ Hydroxidohlinitanové anióny sú stále len v silno zásaditom prostredí. Okyslením sa z nich vyzráža hydratovaný oxid hlinitý.



Roztok možno okysliť aj napr. prídavkom solí reagujúcich vplyvom hydrolyzy slabo kyslo,



alebo zavádzaním plynného oxidu uhličitého do roztokov hydroxidohlinitanov.



Úloha

Z roztoku obsahujúceho hlinité a železité soli vyzrážajte hydroxid hlinitý.

Chemikálie

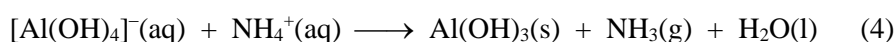
- vodný roztok síranu hlinitého a železitého, $w(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,05$, $w(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,005$
- hydroxid sodný, NaOH, tuhá látka (granulky)
- síran amónny, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, kryštalická látka
- oxid uhličitý, CO_2 , plynná látka (tlaková nádoba)

Postup

Z pripraveného mierne okysleného roztoku obsahujúceho síran hlinitý (5 %) a síran železitý (0,5 %) presne odmeráme do vyššej kadičky 50,0 cm³ a odvážime ho. Roztok zohrejeme takmer do varu. Pripravíme si približne 50 cm³ horúceho, asi 10 % roztoku hydroxidu sodného, ktorý za ustavičného miešania prilievame do horúceho roztoku hlinitej a železitej soli. Spočiatku pozorujeme tvorbu objemnej do hnedo sfarbenej zrazeniny, ktorej množstvo sa ďalším pridávaním roztoku hydroxidu sodného znižuje. Ak pH roztoku dosiahne hodnotu ≈ 12 (kontrola indikátorovým papierikom), prechodne vytvorená zrazenina Al(OH)₃ sa úplne „rozpustí“ a v čírom roztoku pozorujeme len kľkovitú tmavohnedú zrazeninu Fe(OH)₃. Zmes krátko zohrejeme takmer do varu, premiešame ju a necháme ochladiť. Ešte mierne teplý roztok prefiltrujeme cez skladaný filter a gélovitú zrazeninu premyjeme malým množstvom pripraveného roztoku hydroxidu sodného (pH ≈ 12). Odfiltrovaný hydratovaný oxid železitý ďalej nespracovávame.

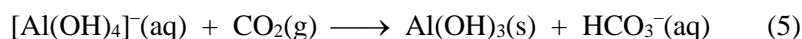
Z číreho bezfarebného filtrátu, obsahujúceho len rozpustný hydroxidohlinitan sodný, možno okyslením získať hydroxid hlinitý, ako málo rozpustnú tuhú látku, nasledujúcimi postupmi:

- Pri prvom postupe odfiltrovaný roztok tetrahydroxidohlinitanu zohrejeme v kadičke takmer do varu. Potom za stáleho miešania a zohrievania po malých dávkach prilievame asi 30% teplý roztok síranu amónneho až do dosiahnutia pH ≈ 8.

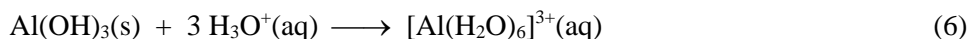


Ak pridávame naraz väčšie množstvo roztoku síranu amónneho, biela zrazenina je veľmi jemná, zle filtrovateľná a pomaly sa suší. Reakčnú zmes potom ešte krátko povaríme za občasného premiešania, aby sa z nej odstránil všetok amoniak.

- Pri druhom postupe do zohriateho filtrátu zavádzame z tlakovej nádoby plynný oxid uhličitý. Roztok, a neskôr zmes obsahujúcu bielu zrazeninu, celý čas intenzívne miešame a zohrievame pri teplote 60 – 70 °C. Ak pH roztoku dosiahne hodnotu ≈ 10, zrážanie môžeme považovať za skončené.

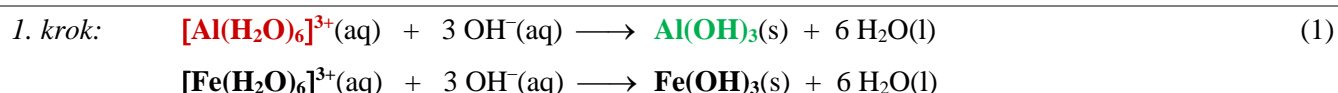


Pozor! Roztok tetrahydroxidohlinitanu nesmieme okysliť priveľmi, lebo vznikajúci hydroxid hlinitý by ďalej neutralizačne reagoval za vzniku hexaakvahlinitého katiónu.



Vyzrážaný produkt pri vyššej teplote odfiltrujeme na Büchnerovom lieviku cez hustý filter, premyjeme horúcou destilovanou vodou a dostatočne dlho sušíme presávaním zrazeniny vzduchom. Izolovanú zrazeninu dosušíme na Petriho miske v sušiarňi pri teplote ≈ 120 °C. Takto získaný produkt sa svojím zložením blíži k zloženiu hydroxidu hlinitého.

Celú prácu možno zhrnúť do troch krokov:



Na zamyslenie

- V čom spočíva okyslenie roztoku pridaním $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ resp. CO_2 ? Vysvetlite chemickými rovnicami!
- ★ Lineárnou kombináciou rovníc 1 a 3 možno získať matematicky správnu, ale chemicky nezmyselnú rovnicu,
$$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
podľa ktorej sa pridávaním hydroxidu stáva roztok kyslejší a naopak. Pokúste sa vysvetliť tento paradox!
- ★ V nadbytku hydroxidových iónov prijme $\text{Al}(\text{OH})_3$ jednu hydroxidovú skupinu, čím vznikne $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Prečo sa, ani vo veľmi zásaditom prostredí, v tomto trende nepokračuje, tj. prečo nevznikne $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$?
Pomôcka: Aká je hybridizácia Al v $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ a ako sú obsadené orbitály valenčnej vrstvy Al?
- Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec tetrahydroxidohlinitanového aniónu a vyznačte v ňom formálne náboje. Súhlasí formálny náboj atómu Al s názvom "hlinitan", tj. s oxidačným stavom Al^{III} ? Vysvetlite!
- ★ Bór a hliník sú v jednej skupine periodickej sústavy prvkov, preto zlúčeniny $\text{B}(\text{OH})_3$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$ by mali byť analógmi. Prvú z uvedených zlúčenín však zapisujeme radšej vzorcom H_3BO_3 a nazývame ju kyselina trihydrogenboritá a nie „hydroxid boritý“. Prečo?
- ★ Ako by ste stanovili množstvo hlinitých katiónov, ktoré sa nevyzrážali v podobe hydratovaného oxidu hlinitého, ale zostali vo filtráte?