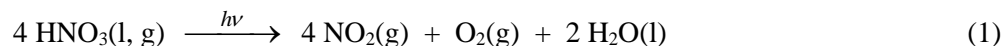
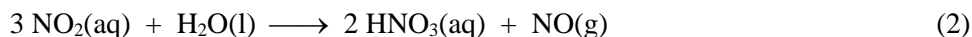


Príprava kyseliny dusičnej – Postup práce

Kyselina dusičná (*aqua fortis*) je v čistom stave za normálnych podmienok bezfarebná a hygroskopická kvapalina ($t_t = -42^\circ\text{C}$, $t_v = 84^\circ\text{C}$), ktorá na vzduchu dymí. Účinkom svetla a tepla sa čiastočne rozkladaná, a preto po dlhšom pôsobení na vzduchu nadobúda žltú až hnedú farbu od rozpusteného oxidu dusičitého

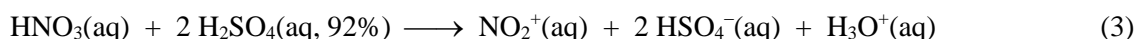


Priemyselne sa kyselina dusičná vyrába upraveným Ostwaldovým procesom – disproporcionáciou oxidu dusičitého vo vode



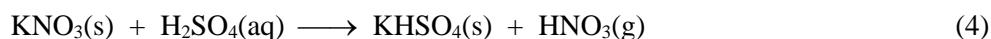
Kyselina dusičná má silné oxidačné účinky. Koncentrovaná kyselina dusičná je súčasťou zmesi kyselín s názvom „lúčavka kráľovská“ (*aqua regia*, koncentrovaná HCl a koncentrovaná HNO₃ zmiešané v objemovom pomere HCl : HNO₃ = 3 : 1). Reagujú s ňou aj také ušľachtilé kovy, ako napr. zlato a platina. Známa je aj „obrátená (Lefortova) lúčavka kráľovská“ s opačným objemovým pomerom oboch kyselín, ktorá má podobné vlastnosti.

Vo vode sa kyselina dusičná správa ako silná kyselina ($\text{p}K_a = -1,73$). Voči silnejším kyselinám (H₂SO₄, HClO₄) sa kyselina dusičná správa ako zásada (rovn. 3).

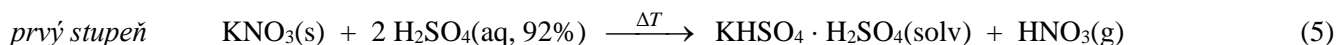


Nitrylové katióny NO₂⁺ vznikajúce uvedenou reakciou 3 sú základnou zložkou nitračných zmesí, ktoré sa používajú na nitráciu organických aromatických zlúčenín.

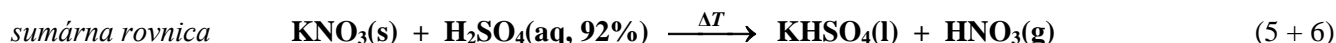
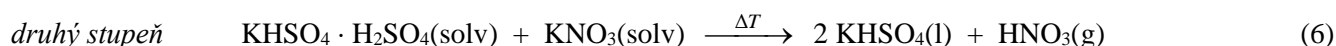
V laboratórnych podmienkach možno kyselinu dusičnú pripraviť jej vytláčaním (ako slabšej a prchavej kyseliny) z dusičnanov (soli kyseliny dusičnej) s kyselinou sírovou (ako silnejšou a menej prchavou kyselinou) za zvýšenej teploty, napr.



pričom čistá kyselina dusičná sa zo vzniknutej zmesi získa destiláciou. Priebeh reakcie (7.4) je umožnený posunom reakčnej rovnováhy v smere tvorby kyseliny dusičnej ako najprchavejšej zložky sústavy. Reakcia dusičnanu draselného s kyselinou sírovou (rovn. 4) prebieha v dvoch stupňoch: Pri teplote 80 – 90°C prebieha prvý stupeň (rovn. 5):



Zvýšením teploty na 115 – 130°C vzniknutý adukt KHSO₄ · H₂SO₄ reaguje ďalej s KNO₃ (druhý stupeň, rovn. 6):



Kyselina dusičná sa s vodou mieša v každom pomere a vytvára s ňou azeotropickú zmes s obsahom 68,84 % HNO₃ a teplotou varu 120,5°C (pri tlaku 101325 Pa), ktorá sa označuje ako koncentrovaná kyselina dusičná. Teplota varu čistej kyseliny dusičnej pri tlaku 101325 Pa je 84°C. Ak obsah kyseliny dusičnej v reakčnej zmesi po prvom stupni reakcie (rovn. 5) bude nepatrne väčší ako je zloženie azeotropickej zmesi, začne sa začiatok destilácie azeotropickej zmesi kyseliny dusičnej pozorovať pri teplote okolo 120°C. Postupne, ako začne prebiehať druhý stupeň reakcie (rovn. 6), začne sa v reakčnej zmesi zväčšovať obsah kyseliny dusičnej a destilujúca zmes bude mať väčší obsah HNO₃. Pritom teplota varu destilujúcej zmesi sa bude postupne znižovať až takmer po teplotu varu čistej kyseliny dusičnej.

Uvedené znižovanie teploty varu je nevýhodné pre prípravu koncentrovaného roztoku kyseliny dusičnej, pretože HNO₃ sa pri teplote varu čiastočne rozkladá. Tento rozklad prebieha aj pôsobením svetla pri laboratórnej teplote. Vznikajúci oxid dusičitý sa rozpúšťa v roztoku kyseliny dusičnej, čím nadobúda roztok hnedé sfarbenie. Roztok kyseliny dusičnej neznečistený rozkladnými produktmi možno získať pri obmedzení pôsobenia svetla počas destilácie a destiláciou pri zníženom tlaku (pri samotnej príprave HNO₃ alebo destiláciou získaného hnedo sfarbeného produktu), kedy destilácia prebieha pri nižšej teplote, a tým aj možnosť rozkladu kyseliny dusičnej sa zmenší.

Úloha

Pripravte kyselinu dusičnú použitím 25,0 g dusičnanu draselného.

Chemikálie

- dusičnan draselný, KNO_3 , biela kryštalická látka
- kyselina sírová, H_2SO_4 , koncentrovaná, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,96$

Postup

Zostavíme destilačnú aparatúru na destiláciu za normálneho tlaku, v ktorej pripravíme kyselinu dusičnú. Do varnej zábrusovej banky (dostatočne veľkého objemu) s guľatým dnom nasypeme potrebné množstvo dusičnanu draselného. Vypočítaný objem 92,0 % kyseliny sírovej s 30 % nadbytkom (potrebný na dosiahnutie dobrého výťažku) opatrne nalejeme skleneným lievikom s dlhou stopkou do varnej zábrusovej banky s KNO_3 a pridáme zopár varných kamienkov. Zloženie kyseliny sírovej ($w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,920$) a jej 30 % nadbytok sú potrebné, aby sa po priebehu prvého stupňa reakcie (rovn. 5) získal v reakčnej zmesi roztok kyseliny dusičnej, ktorej obsah je len o malú hodnotu vyšší ako zodpovedá zloženiu azeotropického roztoku.

Destilačnú banku s KNO_3 a H_2SO_4 vložíme do výhrevného pieskového kúpeľa v dostatočne veľkej ocelevej miske umiestnenej na železnom kruhu. Na zábrus destilačnej banky pripojíme zábrusový Liebigov chladič (k chladiču pripojíme hadice na prívod a odvod chladiacej vody). Na zábrus chladiča nasadíme zábrusový teplomer (rozsah do 200°C). Celú destilačnú aparatúru obalíme alobalom (alebo hrubou čiernou látkou), aby sme zabránili prístupu svetla, ktoré rozkladá vzniknutú kyselinu dusičnú.

Poznámka: Zloženie kyseliny sírovej môžeme vopred vypočítať. Zloženie a množstvo roztoku použitej kyseliny sírovej musí byť také, aby sa po prebehnutí prvého stupňa reakcie (rovn. 5) v reakčnej zmesi získal 70 – 74 % vodný roztok kyseliny dusičnej. Pri takýchto podmienkach sa získa optimálny výťažok a tiež čistota pripraveného roztoku kyseliny dusičnej.

Prvá destilácia sa pozoruje pri teplote asi 120°C (teplota varu azeotropickej zmesi) a potom, ako sa postupne zväčšuje obsah HNO_3 v reakčnej zmesi (prebieha druhý stupeň reakcie, rovn. 6), teplota destilujúcej zmesi sa znižuje.

Oddestilovanú kyselinu dusičnú budeme zachytávať do predlohy (suchej zábrusovej kužeľovitej banky). Skontrolujeme destilačnú aparatúru, do chladiča pustíme chladiacu vodu, na tvár si nasadíme ochranný štít a varnú banku začneme opatrne zohrievať. Pri postupnom miernom zohrievaní reakčnej zmesi, a tým aj pomalejšou destiláciou nedochádza k značnému rozkladu kyseliny dusičnej. Pri teplote $80 - 90^\circ\text{C}$ sa začnú vyvíjať v destilačnej banke bezfarebné pary HNO_3 , ktoré kondenzujú v chladiči a kondenzát steká do destilačnej predlohy. Zvyšovaním teploty v reakčnej zmesi na $115 - 130^\circ\text{C}$ začne prebiehať už aj reakcia (rovn. 6), takže v tomto teplotnom rozmedzí predestiluje najväčší podiel HNO_3 .

Po oddestilovaní posledného podielu kyseliny dusičnej aparatúru opatrne rozoberieme, odmeriame objem a hmotnosť získaného roztoku kyseliny dusičnej a vypočítame hustotu roztoku HNO_3 . Z chemických tabuliek určíme pre získanú hustotu roztoku lineárnou interpoláciou zloženie destilátu. Roztok kyseliny dusičnej skladujeme v reagenčnej fľaši s dvojitém zábrusom, chránenej pred svetlom a teplom.

Destilačnú banku necháme pomaly vychladnúť. Reakciou vzniknutý hydrogensíran draselný vo vychladnutej banke stuhne (počas reakcie je KHSO_4 roztavený, lebo $t_f(\text{KHSO}_4) = 210^\circ\text{C}$). K stuhnutému hydrogensíranu draselnému pridáme také množstvo vody, aby sme po jeho rozpustení získali vodný roztok KHSO_4 nasýtený pri teplote 50°C . Hydrogensíran draselný je látka, ktorá na svoju kryštalizáciu potrebuje určitý čas – „indukčnú periódu“, pokým nezačne pomerne rýchlo prebiehať kryštalizácia. Z uvedeného dôvodu možno aj presýtené roztoky KHSO_4 filtrovať bez toho, aby počas filtrácie začal KHSO_4 kryštalizovať. Nasýtený roztok KHSO_4 necháme voľne kryštalizovať. Biele kryštály KHSO_4 odfiltrujeme filtráciou za zníženého tlaku na Büchnerovom lieviku a necháme ich vysušiť v sušiarňi pri teplote 105°C . Vysušený produkt odvážeme a uchováваме v dobre uzavretej prachovnici, nakoľko kryštály KHSO_4 sú veľmi hygroskopické.