

## Úloha VI.E ... alchymistická

8 bodů; průměr 5,81; řešilo 36 studentů

Na Zeměploše je regulérním povoláním alchymie. Proto jsme se rozhodli, že byste si to měli také zkusit. Představte si, že skládáte zkoušku, abyste mohli vstoupit do Cechu alchymistů.

Společně s brožurkou zadání série vám přišly tři zabalené vzorky kovů. Jedná se o tenké plátkové kovy – dávejte si pozor, abyste je nepoškodili a ideálně na ně přímo nesahejte. Vaším úkolem je zjistit, jaké (drahé?) kovy jsme vám zaslali. Kovy po vás nechceme zpátky – můžete tedy používat libovolné, i destruktivní postupy, ale uznáme pouze ty dostatečně vědecké. Vaším řešením tedy bude popis postupu a co nejpřesnější určení každého vzorku s tím, že je nutné, abyste uvedli u každého z nich jeho označení, které je na jeho přebalu. Nezapomínejte, že je cenné i určit, o které kovy se nejedná.

Poznámka Pokud by se někdo chtěl stát novým řešitelem a řešit tuto úlohu, nechtě co nejdříve napiše na email [alchymie@fykos.cz](mailto:alchymie@fykos.cz) s tím, že zásilku může očekávat zhruba za týden až 10 dnů.

*Karel chtěl rozeslat nakoupené zlato, platínu a palladium.*

Posílali jsme různé druhy vzorků, každý dostal nějaké tři ze seznamu hliník, měď, palladium, stříbro, platina, zlato a mosaz (slitina mědi a zinku). V následujícím budeme popisovat, jak jednotlivé vzorky reagovaly nebo nereagovaly na naše pokusy.

## Žihání

Při žihání se látky zahřejí na vysokou teplotu. Tím u nich může dojít ke změně chemického složení (např. oxidaci), k odstranění nežádoucích příměsí, ke spálení apod. Taky jsou v plameni excitovány elektrony v atomech kovu, které při přechodech zpátky na nižší energetické hladiny vyzařují světlo charakteristických vlnových délek. Důsledkem je v některých případech změna barvy plamene. Používali jsme plamen z propan-butanového kempového vaříče, který může na vzduchu dosahovat teplot až zhruba 2000 °C<sup>1</sup>. Tabulka 1 uvádí pozorované reakce.

Tabulka 1: Žihání kovů – pozorované reakce.

kov	pozorováno
hliník	velmi jasný plamen
měď	zezelenání plamene
palladium	nevzplane
stříbro	roztavilo se
platina	nevzplane
zlato	roztavilo se
mosaz	občasné zezelenání plamene

Výsledek dopadl podle očekávání – hliník a měď (i v mosazi) vypadaly tak, jak měly; zbytek, kromě roztavení, víceméně nereagoval. Pro zajímavost – hliník se používá v prskavkách, kdy během hoření mimo jiné vznikají oxid hlinitý a oxid železitý, které se starají o typický vzhled prskavky.

<sup>1</sup>[http://www.engineeringtoolbox.com/flame-temperatures-gases-d\\_422.html](http://www.engineeringtoolbox.com/flame-temperatures-gases-d_422.html)

### Leptání

Další cestou, jak rozlišit kovy a slitiny, je studium jejich chování v kyselém a zásaditém prostředí. Kovy si nejdříve rozdělíme podle barev.

Jediný oranžový kov, co máme, je měď. Tu lze dál prokázat kápnutím zředěné kyseliny dusičné (v poměru 1 : 1), povrch by se měl zbarvit modře (jde o typickou barvu měďnatých iontů).

Další skupinou jsou žluté vzorky, to může být zlato nebo slitiny mědi, tedy mosaz (měď se zinkem) nebo bronz (měď s cínem). Vyzkoušíme reakci s  $\text{HNO}_3$ . Zlato by s ní nemělo reagovat; dále ho můžeme dokázat nanesením pár kapek lučavky královské<sup>2</sup> na povrch – zlato by se mělo rozpustit a roztok zbarvit žlutě. Pro rozlišení mosazi a bronzu je vhodné udělat test na zinek a cín. Pokud je přítomen zinek, po krátkém působení kapky koncentrované  $\text{HCl}$  a dvou kapek 10% roztoku sulfidu sodného by se mělo objevit bílé zbarvení  $\text{ZnS}$ . Pokud je přítomen cín, stejným postupem bychom měli dostat žlutohnědé zbarvení  $\text{SnS}$ .

Většina ostatních kovů je šedá. Rychle vyloučíme alkalické kovy a kovy alkalických zemin, které by buď nevydržely tak dlouho jen tak na vzduchu, nebo by reagovaly s vodou, nebo by byly alespoň jasně poznat v plameni. Také jsme vám neposílali žádné radioaktivní prvky. Při hrátkách s magnetem lze přijít na to, že vzorky jsou nemagnetické, a tedy vyloučit železo, nikl, chrom.

Neušlechtilé kovy by měly z vody vytěšňovat vodík – z našich vzorků by tedy hliník měl po ponoření do vody uvolňovat bublinky plynu, avšak pouze za zvýšené teploty a za předpokladu, že zvětšíme reakční povrch kovu (např. nadrcením). Za pokojové teploty nebude reakce probíhat, přičemž k nereaktivitě významně přispívá samovolná pasivace kovu na vzduchu, tj. pokrytí vrstvičkou oxidu hlinitého. Můžeme vyzkoušet, zda neušlechtilé kovy reagují s různými kyselinami nebo zásadami, podle výsledků si vytipovat, o jakou látku by se mohlo jednat, a následně si svůj tip ověřit.

$\text{NaOH}$  většinu ušlechtilých kovů nerozpouští. Z našich kovů je jediný neušlechtilý hliník, který se jako jediný v  $\text{NaOH}$  rozpustí. Máme-li hliník v roztoku, lze jej dokázat takto: přidáme 1% roztok alizarinu<sup>3</sup> a přidáváme amoniak, dokud vzorek nezfialoví. Poté přidáváme kyselinou octovou, dokud vzorek nezmění barvu – je-li přítomen hliník, měla by být červená, jinak žlutá. Důvodem je, že volný alizarin je v kyselém prostředí žlutý, ale v přítomnosti hliníku s ním tvoří červený komplex.

S koncentrovanou kyselinou dusičnou z našich prvků reaguje pouze stříbro. To lze dál dokázat tak, že na povrch nanese dvé kapky zředěné  $\text{HNO}_3$  (v poměru 1 : 1), necháme krátce působit a přiložíme filtrační papír, na který kápneme několik kapek 10% dichromanu draselného. Mělo by se objevit červenohnědé zbarvení, způsobené sraženinou dichromanu stříbrného.

Palladium i platina jsou v Beketovově řadě kovů až na konci. Nelze je rozpustit v  $\text{HNO}_3$  ani v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , rozpouštějí se ale v lučavce královské. Palladium reaguje s koncentrovanou  $\text{HCl}$  za vzniku komplexu žlutozelené barvy.

Během našich experimentů jsme neměli dostatek chemikálií na to, abychom ověřili všechny výše uvedené postupy, uvádíme tedy jen reakce s  $\text{NaOH}$  a  $\text{HNO}_3$ . Pro další posuzování jsme používali jiné metody.

Nejprve jsme všechny kovy vložili do  $\text{NaOH}$ . Pouze hliník se rozpustil, ostatní kovy nereagovaly.

<sup>2</sup>Směs koncentrované  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HCl}$  v objemovém poměru 1 : 3.

<sup>3</sup>1,2-dihydroxyantrachinon, hojně rozšířené červené organické barvivo.

Dále jsme použili  $\text{HNO}_3$ . Mosaz se nejprve zbarvila na hnědo a poté se rozpustila, což ukazuje přítomnost mědi. Jediné kovy se zlatou barvou s mědí jsou mosaz a bronz. Zinek by měl být v leptán v  $\text{HNO}_3$  a také byl, mosaz tedy reagovala, jak měla. Z dalších stříbrných vzorků s  $\text{HNO}_3$  reagovalo pouze stříbro.

Vidíme, že většina kovů reagovala dle očekávání. Nereaktivnost hliníku s kyselinou vysvětlujeme vrstvou oxidu na povrchu.

### Měření teploty tání

Bod tání je pro každý kov charakteristický a povede-li se nám jej určit, získáme cennou informaci.

Vytvoříme si píčku z kanthalového drátu, který žhíváme. Porovnááme jeho barvu s barvou vlákna žárovky, do kterého pouštíme známý proud a je na známém napětí (považujeme-li je za černá tělesa, mají při stejné teplotě stejnou barvu). Můžeme tedy spočítat odpor. Změříme odpor  $R_0$  za pokojové teploty  $T_0$ . Do klícky vložíme kov a žháváme, dokud nezačne tát. V tom okamžiku si zaznameneáme odpor  $R$ . V požadovaném rozmezí teplot roste odpor wolframu lineárně s teplotou, proto známe-li teplotní odporový koeficient  $\alpha$  wolframu, můžeme určit teplotu tání  $T_t$  z rovnice  $R = R_0[1 + \alpha(T_t - T_0)]$ . Pokud známe teplotní závislost odporu drátu píčky, můžeme přímo měřit napětí a proud procházející píčkou a z nich počítat odpor a teplotu.

K tomuto měření nemůžeme víc říct, protože jsme jej z časových důvodů neprovedli.

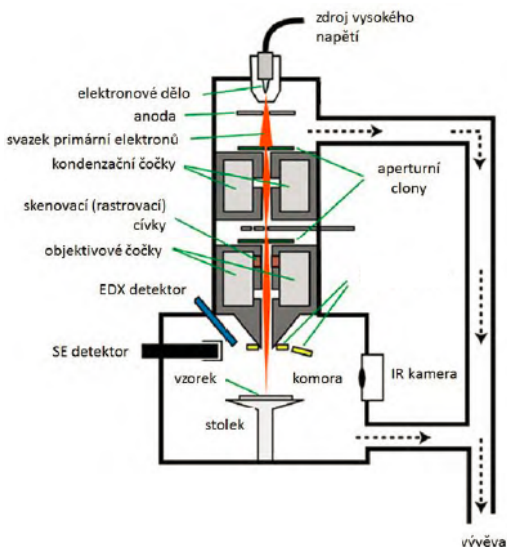
### SEM, EDX

Nejsofistikovanějším způsobem bylo použití SEMu (scanning electron microscope) od firmy TESCAN, typu Mira I LMH, a detektoru EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) typu Bruker AXS. Nejprve si osvětlíme, co tyto zkratky znamenají.

SEM je skenovací elektronový mikroskop. Jeho schéma je na obr. 1. Celé zařízení je umístěno v hlubokém vakuu, které zajišťuje, aby se kromě měřených elektronů nedostaly do detektorů i nějaké nečistoty z atmosféry. Na rozdíl od optického mikroskopu, který používá k prohlížení vzorku viditelné světlo, tento používá elektronový svazek. Elektrony jsou emitovány horkou katodou, na kterou je přivedeno vysoké napětí (to urychluje elektrony pryč od katody a brání jejich zpětnému absorbování). Tyto elektrony, kterým říkáme primární, jsou dále pomocí elektromagnetických čoček fokusovány na vzorek. Pomocí rastrovacích cívek je možno svazkem pohybovat po vzorku, tedy skenovat ho (odtud název). Kolem vzorku jsou umístěny různé detektory a kamery, abychom mohli získané informace zaznamenat.

Při dopadu primárních elektronů na vzorek dochází ke složité interakci, při níž se emituje řada různých záření a částic, přičemž každé z nich má jinou fyzikální podstatu a původ. Elektrony, které se od vzorku pružně odrazí, nazýváme zpětně odražené. Nepatrná část se odrazí nepružně – elektron pronikne k vnitřním slupkám atomů a vyrazí z nich sekundární elektron. Na uvolněné místo seskočí elektron z vyšších slupek za současné emise dalšího, tzv. Augerova elektronu.

Při interakci vzniká také rentgenové záření, které se skládá ze dvou složek. První, tzv. brzdné záření, má charakter spojitého spektra a vzniká v důsledku toho, že dopadající elektrony jsou brzděny elektromagnetickým polem ve vzorku. Vzorek tedy musí být alespoň trochu vodivý a plní funkci anody. Druhá část, tzv. charakteristické záření, vzniká, pokud je při obsazování uvolněných vnitřních slupek atomů elektrony z vyšších slupek vyzářen foton. V rentgenovém



Obr. 1: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu. Zdroj: Studijní text k praktikům MFF k úloze (A24) Využití rentgenové ED analýzy v materiálovém výzkumu, <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/zadani/424>.

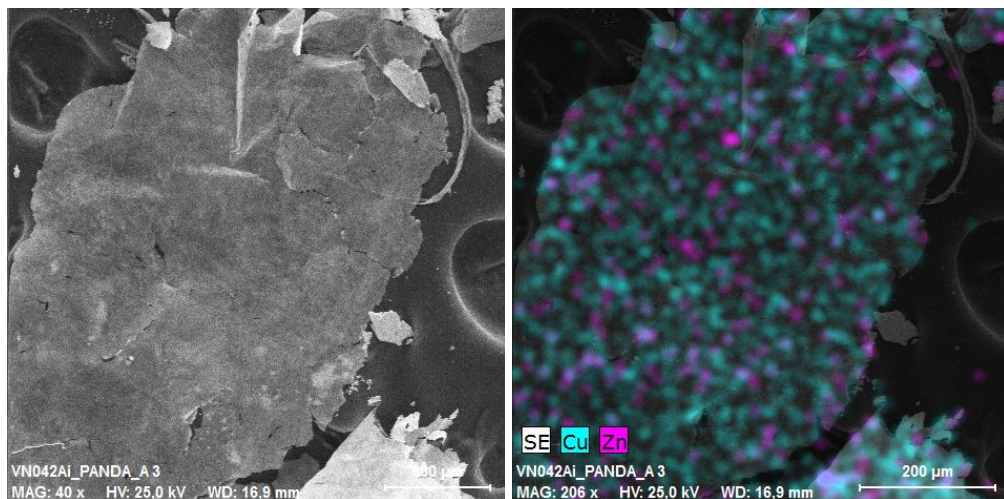
spektru se tyto přeskoky projeví jako ostré píky. Poloha těchto píků je pro každý prvek typická a lze podle ní určit, o jaký materiál, případně materiály, se jedná. Navíc je možné podle intenzity píku určit, jaké množství daného prvku vzorek obsahuje; nám ale bude stačit kvalitativní analýza, tj. bude nás zajímat pouze poloha píků. Dalším přídatkem rentgenového záření je fluorescence, která nastává při absorpci primárního rentgenového záření. To způsobí přeskok nějakého elektronu do vyšší energetické hladiny, který je při zpětném přeskoku provázen opět rentgenovým zářením.

K detekci rentgenového záření budeme používat EDX, energiově disperzní X-ray detektor. Když na takový detektor, který je obvykle z dopovaného křemíku, tedy z polovodiče, dopadne foton, absorbuje se a vytvoří se pár elektron-díra. Na krystal je aplikováno vysoké napětí, které usměrní pohyb elektronů a děr k opačným elektrodám a vznikne napěťový pulz, který je zaznamenán. Výhodou EDX detektorů je schopnost načítat kontinuálně celé spektrum energií a velká citlivost. Detektor použitý v této úloze disponuje softwarem Esprit pro analýzu dat, který má již zabudovanou databázi charakteristických spekter různých prvků, s kterou naměřená spektra porovnává. Rovnou nám tedy řekne, o který prvek se jedná, a my jsme téměř bez práce.

Měření na mosazi potvrdilo přítomnost mědi a zinku ve vzorku. Obrázky z mikroskopu jsou na obr. 2.

### Závěr

Tato úloha nebyla jednoduchá. Provedení ztěžovala malá hmotnost a tloušťka vzorků. Výsledky chemických reakcí nemusely odpovídat očekávání kvůli převaze povrchových vlastností,



Obr. 2: Obrázky mosazi ze SEMu. Vlevo černobílý obrázek vzorku, vpravo barevně odlišené dva nejvíce zastoupené prvky: Cu, Zn.

vytvořené vrstvě oxidu či naneseným nečistotám. Některé si také žádaly delší čas. Přesto však s pomocí vizuálního pozorování a několika dalších experimentů šlo kovy určit, nebo alespoň říci, které by to mohly být.

#### *Komentáře k došlým řešením*

Většina z vás se poprala s úlohou víceméně úspěšně. Objevila se řada způsobů řešení, od vnějšího pozorování, přes nejrůznější chemické metody až po využití spektrografu. Určení nebylo jednoduché – úlohu ztěžovala forma kovů; u takto tenkých vzorků mohly při působení chemikálií převládnout povrchové vlastnosti, mohly se objevit nečistoty. Očekávané reakce také mohly proběhnout za delší dobu, mohlo tedy být třeba trpělivosti. Úlohu jsme hodnotili mírně, hlavními kritérii byla úplnost, přehlednost, správnost zpracování.

Mezi časté chyby patřilo měření odporu prostým připojením multimetru a následným počítáním rezistivity podle vzorceku pro drát. Ten pro takovéto tenké vzorky nefunguje; pro plošné vzorky se hodí použít třeba tzv. čtyřbodová metoda. Někteří řešitelé se také podívovali nad tím, že vzorek plave na vodě – to je proto, že je tak tenký a lehký, že ho na hladině udrží povrchové napětí. Je také možné, že se pod ním vytvořily/zůstaly bublinky, které tlačily vzorek vzhůru.

*Domínika Kalasová*  
dominika@fykos.cz

*Lukáš Tímko*  
lukast@fykos.cz

*Lukáš Ledvina*  
lukasl@fykos.cz

*Jiří Nárožný*  
nahry@fykos.cz

*Jakub Kocák*  
jakub@fykos.cz

---

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported. Pro zobrazení kopie této licence, navštivte <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.