

# Sklo v laboratóriu

MILOŠ VOLF

Sklo hrá v dnešnom laboratóriu skutočne jednu z hlavných úloh a prácu chemika si bez neho ani nevieme predstaviť. No jednako si mnohý chemik, biolog a fyzik len málo uvedomujú, akým dôležitým faktorom je sklo v ich práci. Je úlohou týchto niekoľkých riadkov soznámiť stručne chemika so základnými typmi skiel a s ich vlastnosťami, s ktorými v laboratóriu prichádza do styku.

V laboratóriu používané sklá môžeme rozdeliť do nasledujúcich skupín:

1. Sklo varné,
2. sklo odmerné,
3. sklo prístrojové,
4. sklo brúsne (obalové),
5. sklo neutrálne,
6. sklo eutektické.

Z tohto výpočtu je zjavné, že ide o sklá špeciálne, na ktoré chemik kladie špeciálne požiadavky, týkajúce sa najmä dvoch vlastností:

- a) tepelnej odolnosti a
- b) chemickej odolnosti.

V chemickom laboratóriu chemická odolnosť skla ustupuje do pozadia proti odolnosti tepelnej; táto sa prejavuje ako prasknutie nádoby pri tepelnom šoku. Zato však v laboratóriu biologickom, resp. lekárskom, uplatní sa chemická odolnosť na prvom mieste.

Predstavme si napríklad kadičku na azbestovej sieťke nad Bunsenovým kahancom. Dno kadičky sa zahreje a teplotou rozťahne. Steny kadičky sa však pre zlú tepelnú vodivosť nezahrejú, preto ani neroztiahnu a budú predstavovať oproti dynamickému systému dna — systém statický, nepohyblivý. V našom prípade sa kadička namáha na okraji na pevnosť v tlaku. Keď však ochladíme takto zahriatu kadičku, uplatnia sa na okraji dna sily ťahové. Pevnosť v ťahu je u skla asi pätnásťkrát menšia než v tlaku, takže sklenená nádobka praskne skôr pri náhlom ochladení než pri prudkom zahriatí.

Nebezpečenstvo prasknutia je tým väčšie, čím väčší je tepelný rozdiel pri tepelnom šoku a čím väčšia je tepelná rozťažnosť skla. Teda súčiniteľ tepelnej rozťažnosti je súčasne meradlom tepelnej odolnosti skla. Vývoj laboratórneho a ohňovzdorného skla je takto daný úsilím o dosiahnutie najnižšieho možného súčiniteľa.

Keď v roku 1837 Kavalier založil na Sázave sklárňu, mal jedinou možnosť, ako dosiahnuť zvýšenie tepelnej odolnosti skla, a to zvýšením obsahu kysličníka kremičitého pri súčasnom snížení alkálií. Jeho sklo (podnes vyrábané pod značkou KS) dlho ovládalo trh vtedajšej Európy.

Súčiniteľ tepelnej rozťažnosti u jeho skla činil  $82.10^{-7}$ . V osemdesiatych rokoch minulého storočia spoznal Dr. Schott v Jene vplyv kyslič-

níka boritého na sníženie súčiniteľa a od toho času začala Jena po-  
 zvoľna zatieňovať Sázavu v odbore varného skla chemického, najmä  
 keď v roku 1920 prišlo na trh nové varné sklo, zostavené H. Thienom,  
 nazvané G 20 (Geräteglas). Pre tento druh skla zvolili tepelný súčiniteľ  
 $48,10 \cdot 10^{-7}$  podľa osvedčenej tepelnej odolnosti porcelánov, ktorých te-  
 pelná rozťažnosť leží v blízkosti uvedenej hodnoty. Tento súčiniteľ pre  
 varné sklo potvrdilo ako štandardnú hodnotu aj americké Bureau of  
 Standarts (A. S. T. M.) a stal sa vodidlom i pre iné sklá tohto typu  
 (americký Kimble a československý Sial). Keď však Spojené štáty ame-  
 rické boli pre blokádu v prvej svetovej vojne odrezané od dodávok jen-  
 ského skla, koncern Corning Glass Works Company priniesol na trh  
 nové sklo Pyrex so súčiniteľom  $33,10 \cdot 10^{-7}$ ; je to najnižší súčiniteľ, aký  
 sa podarilo doteraz dosiahnuť pri technicky vyrobiteľnom skle. Tento  
 typ skla po uplynutí patentovej ochrany viedol v mnohých krajinách k  
 napodobneninám (Hysil v Anglicku, Razotherm v Jene, Stalinit vo SSSR,  
 Pyrover v Maďarsku).

Jenskou obdobou Pyrexu bolo i sklo Duran so súčiniteľom  $38,10 \cdot 10^{-7}$ ,  
 ďalej Intasil a Glasbake, ktoré sa však na európskom trhu málo uplat-  
 nily.

Zdalo sa teda, že vývoj laboratórneho skla s nízkym súčiniteľom  
 tepelnej rozťažnosti je ukončený sklom Pyrex. No jednako sa objavily  
 dva nové typy skiel, tzv. sklá eutektické, sledované najmä vo SSSR, a  
 sklo Vycor, výrobok to Corningových sklární. Pôvod skla Vycor má  
 zaujímavú históriu. Prof. Turner so spolupracovníkom Wingsom skú-  
 mali chemickú odolnosť voči HCl u skiel so zvyšovaným obsahom  $B_2O_3$ ,  
 pričom ako východzie sklo použili pôvodné sódo-draselno-vápenaté  
 sklo Kavalierovo (KS). Spomínaní autori zistili, že pri vysokom obsahu  
 $B_2O_3$  (nad 20%) možno všetky složky skla vyluhovať kyselinou tak, že  
 zostane len pórovitý skelet kysličníka kremičitého. Corningove labora-  
 tória dedukovali z tohto teoretického poznatku prakticky ten dôsledok,  
 že vhodným zehrevom — okolo  $600^\circ C$  — rozdelí sa sklovina do dvoch  
 fáz: do fázy bohatej na kysličník kremičitý a do fázy bohatej na ky-  
 sličník boritý a sódný, ktorú fázú možno vyluhovať kyselinou. Tým sa  
 získa pórovitý skelet  $SiO_2$ , ktorý žiahaním nad  $1.200^\circ C$  splynie v pevnú  
 hmotu. Získa sa takto sklo s veľmi nízkym súčiniteľom tepelnej rozťaž-  
 nosti,  $7 \cdot 10^{-7}$ , ktorý je veľmi blízky tavenému kremeňu a má i jeho  
 vlastnosti. Možno teda sklárskym tvarovaním získať predmety s vlast-  
 nosťami taveného kremeňa.

Tento súčiniteľ tepelnej rozťažnosti nie je však jedinou hodnotou,  
 ktorá určuje tepelnú odolnosť skloviny. Gould a Hampton ukázali, že  
 tepelná odolnosť závisí ďalej na pevnosti skla v ťahu a na jeho module  
 pružnosti, vzťahom:

$$\Delta t = \frac{P}{\alpha E}$$

Sú to práve menované mechanické vlastnosti, ktoré pýtajú dnes

pozornosť výskumných pracovníkov v oblasti varných skiel o vysokom obsahu hliníka a vápnika, dôležitých to činiteľov v odbore tepelnej odolnosti.

Tepelná odolnosť sklenej nádoby je však vlastnosťou vo veľkej miere komplexnou, keďže je výslednicou nielen vlastností skloviny, ale aj samotného výrobku.

Tak napr. tepelnú odolnosť podstatne pozmeňuje i sila steny. Silnostenné nádoby praskajú ľahšie než tenkostenné. Gould a Hampton odvodili orientačný vzorec, vyjadrujúci túto závislosť:

$$B = \Delta t \sqrt{a}$$

kde B... je tepelná odolnosť pre hrúbku steny l mm,

$\Delta t$ ... je meraná tepelná odolnosť a

a... je hrúbka steny.

So stúpajúcou veľkosťou nádoby klesá tepelná odolnosť. Tento zjav nespôsobuje ani natoľko hrúbka dna, ktorá u väčších nádob býva o niečo silnejšia než u nádob menšieho obsahu, ako skôr vzrast priemeru dna, ktoré sa rozťahuje, resp. smršťuje po väčšej dĺžke a spôsobuje tým na okraji dna väčšie namáhanie.

Lyle odvodil pre vzťah medzi tepelnou odolnosťou a veľkosťou nádoby nasledovný empirický vzorec:

$$\Delta t = \frac{k}{\sqrt{D}}$$

kde K... je konštanta a

D... je priemer nádoby.

Tepelná odolnosť nádoby je ďalej veľmi silne ovplyvnená jej tvarom. Čím viac sa nádoba blíži svojím tvarom guľi alebo kvapke, tým je tepelne odolnejšia. Naopak zase, čím je tvar bližší valcu, tým viac tepelná odolnosť klesá. Banky sú preto oveľa odolnejšie voči tepelnému šoku než kadičky.

Konečne ovplyvňuje tepelnú odolnosť nádoby i akosť povrchu. Porýpaný, resp. porušený povrch spôsobuje silné sníženie tepelnej odolnosti. Nádoby dlho užívané v laboratóriu javia preto omnoho nižšiu tepelnú odolnosť než nádoby nové. Užívaním teda sklo „starne“. Čím vyššia je však tvrdosť skla, tým menšie je nebezpečenstvo porýpania a tým dlhšia je životnosť nádoby.

Tepelnú odolnosť skla skúšame v laboratóriu tak, že kadičky o obsahu 400 cm<sup>3</sup>, do pätiny naplnené parafínom, zahrievame na stále vyššiu teplotu a vždy po zvýšení o ďalších 10° C ochladíme ponorením do chladnej vody. Teplota, pri ktorej kadička praskla, je mierou jej odolnosti.

Československé sklo Sial sa vyznačuje vysokou tepelnou odolnosťou, danou nízkym súčiniteľom tepelnej rozťažnosti  $48 \cdot 10^{-7}$ , ako i vysokou tvrdosťou, ktorá zaručuje jeho dlhú životnosť pri užívaní. Znesie zahrievanie na priamom plameni, čo uspori chemikovi asi 60% času proti za-

hrievaniu na sieťke. Svojou tepelnou odolnosťou sa vyrovná temer úplne jenskému sklu G 20, s ktorým sa stavuje.

Chemická odolnosť skla neuplatňuje sa tak očividne jednak už i preto, že väčšina varných skiel, ktoré sú dnes na trhu, spojuje tepelnú odolnosť s dobrou odolnosťou chemickou. Tak československé sklá Sial, Palex, K 35, Molybden a vedúce zahraničné sklá, napr. Pyrex a G 20 patria do I. hydrolytickej triedy, zahrnujúcej najlepšie sklá s nízkym výluhom. Sklá Duran a Glasbake majú zas naopak výluh už o niečo vyšší, i keď v technickej praxi (veľké aparatúry prevádzkové, potrubia) je zanedbateľný, a patria do II. hydrolytickej triedy.

V laboratórnej praxi môže sa výluh uplatniť nepriaznivo pri použití chybnych, chemicky neodolných skiel, napr. pri analýze vôd, pri konduktometrickom sledovaní pary, pri niektorých organických syntézach atď. Oveľa viac však vystupuje výluh v laboratóriu biologickom a bakteriologickom, kde pôsobí napr. na kultivačné polotuhé prostredie (agar — agar, želatína), alebo pri tekutých živných pôdach, kde už výluh stôp niektorých prvkov môže pôsobiť olygodynamicky.

Zo skla najviac sa vyluhuje sodík, ktorý je v kremičitanovej mriežke viazaný labilnejšie než ostatné složky; len u skiel, bohatých na hliník a vápnik (špeciálne u skiel eutektických), tvorí hlavný podiel výluhu vápnik a hliník.

Rôzne činidlá pôsobia na sklo rôznym spôsobom. Súhrnom možno povedať, že tie činidlá, ktoré vyluhujú sodík (ako voda a kyseliny), pôsobia ekvivalentne čo do účinku. Naopak zas tie činidlá, ktoré priamo napadajú  $\text{SiO}_2$  (ako kyselina fluorovodíková, fosforečná a lúhy), atakujú sklo veľmi silne.

So stúpajúcou teplotou výluh stúpa; zvlášť je patrný pri sterilizácii v autokláve. Pri normálnej teplote miestnosti je zanedbateľný, a to i u skla III. hydrolytickej triedy, ktoré sa používa pre reagenčné fľašky. Opakovaným varením povrch skla sa stabilizuje a výluh klesá. Odporúča sa preto sklenené nádoby dôkladne vyvariť v 10% HCl.

Chemická odolnosť skla sa v laboratóriu určuje dvojako metódou. Najčastejšie sa stanoví celkový výluh všetkých složiek, vyluhovaných z čerstvej drviny určitej zrnitosti ako odparok. Táto metóda je dnes temer univerzálne prijatá a býva označovaná ako DGG (Deutsche Glas-technische Gesellschaft). Druhý typ metód titračne stanoví výluh alkálií, uvoľnených z prirodzeného povrchu. Táto metóda ukazuje neideálny stav, s akým sa stretáva chemik v praxi pri použití nádoby. Výsledky merania však nemožno použiť pre porovnanie rôznych skiel, keď že i u toho istého skla výsledky silne kolísajú. Spôsobené je to tým, že za výroby dostáva sa sklo ešte v žeravom stave do styku s plynmi, obsahujúcimi kyslíčnik síričitý;  $\text{SO}_2$  reaguje s alkáliami zo skla, na skle vykvitá síran sodný ako biely povlak a povrch skla stáva sa tak chemicky odolnejší. Preto otvorené tvary (kadičky) sú chemicky odolnejšie než tvary uzavreté (varné banky). U uzavretých nádob je vonkajšia stena odolnejšia než stena vnútorná.

Veľký význam má chemická odolnosť vo farmácii. Baroni prvý ukázal, že rad alkaloidov (chinín, kofeín, strychnín, novokain, suprarenín, morfin, adrenalin) vypadáva zo skla pri sterilizácii pre výluh alkálií vo forme páperov, ktoré môžu spôsobiť pri injekciách rôzne dráždenia. Z uvedeného dôvodu sa ampulky pre injekčné roztoky vyrábajú zo zvláštneho typu skiel, ktoré sa označujú ako neutrálne.

Na neutrálne sklo sa kladú tri základné požiadavky:

1. Aby pri sterilizácii uvoľňovalo čo najmenšie množstvo (stanovené normami) sodíka a vápnika;

2. aby pri dlhodobom uskladnení naplnených ampuliek neuvolňovali sa z vnútorného povrchu skla do roztoku čiastočky tvaru šupiniek, vláskov, ihličiek ap., ktoré by mohli viesť k podobným fyziologickým zjavom ako flokulácia alkaloidov;

3. aby roztoky po injekciách vplyvom výluhu zo skla nezvyšovali telesnú teplotu, nepôsobily horúčkovité stavy, slovom, aby sklá neboly pyrogenné. Všetkým týmto trom podmienkam vyhovuje v najvyššej miere Sial, ktorý sa v praxi už ako neutrálne sklo výborne osvedčil.

Dôležité je zmieniť sa ešte o zvláštnom druhu skiel, s ktorými sa chemik často stretáva pri svojej práci, o sklách prístrojových. Sú to pomerne mäkké sklá, užívané pre fúkačské práce. V sklárňach sa z nich vyrábajú rúry rôznej svetlosti, z ktorých sa potom zhotovujú na fúkačskom kahane prístroje, chladiče, kolóny atď. Vyznačujú sa asi 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktorý spôsobuje, že tieto sklá nematujú na kahane ako iné sklá sódo-vápenaté. Matovanie sódo-vápenatých skiel je spôsobené vytekaním alkálií z povrchu účinkom plameňa, čím sa porušuje konštitúcia skla a dochádza k odkleniu. Matovanie odstránime, keď matové miesto posypeme kuchynskou soľou a zapálime. Do tohto typu prístrojových skiel patrí z domácej produkcie skla AH Riedl, F 46 zo Sázavy a Únihost z Hostomíc. Postupne sa však najmä u špeciálnych a namáhaných prístrojov prechádza čoraz viac na tvrdé prístrojové sklá, ako napr. K 35 a Sial, ktoré však treba spracovávať na ostrejšom, prípadne kyslíkovom plameni.

Zdalo sa, že sklá typu G 20 (u nás Sial), Pyrex a Vycor uzavreli ďalší vývoj v oblasti laboratórnych skiel. Nové cesty objavili v oblasti skiel eutektických, v poslednom čase sledovaných najmä vo SSSR. Pre nás majú tieto sklá špeciálny význam a prítlačivosť, keďže predstavujú sklá s nízkym súčiniteľom tepelnej rozťažnosti, a to aj bez dovážaného bóru.

Tieto sklá sa regrutujú so silikátov, ktorých hlavnými zložkami sú prvky Si, Al, Ca a Mg. Odvodzujú sa od eutektika trojného systému 62%  $\text{SiO}_2$ , 23% CaO a 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Jeho bod topenia je 1.125° C. Pravda, v praxi sa tieto sklá od uvedeného zloženia hodne líšia a vzďaľujú.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa pohybuje medzi 9 — 22%, CaO je čiastočne v rôznom pomere zastúpený MgO.

Okrem toho obsahujú tieto sklá i rôzne množstvo  $\text{B}_2\text{O}_3$  (3—10%) alebo  $\text{Na}_2\text{O}$  (4 — 7%). Vysoký obsah hliníka určuje ich zvláštne vlastnosti, hlavne vysoký bod mäknutia. Tak napr. jenské sklo Supremax, ktoré tiež patrí do tohto typu, má bod mäknutia 800° C a užíva sa ho

preto k výrobe spaľovacích trubíc, Grote-Krekelerových prístrojov atď. Iná skupina týchto skiel slúži ako bezborité sklo neutrálne, iná ako bezalkalická sklená vata pre filtráciu v biológii a farmácii. Nevýhodou všetkých týchto skiel je ich pomerne zlá odolnosť proti kyselinám.

Ešte jeden typ skiel je dôležitý v laboratóriu, sklo fyzikálne-chemické a fyzikálne. Sklárne Kavalier zhotovili sklo pre zatavenie kovového molybdénu. Odtiaľ má toto sklo názov sklo molybdénové. Znáša vákuum i pri vyššej teplote (300° C) a je teda výhodné pre všetky práce vo vákuovej technike.

Tieto odstavce sme venovali najmä sklovinám a ich rozmanitým druhom, aby sme soznámili čitateľa s ich typmi, najmä pokiaľ na československom trhu prichádzajú do úvahy.

## Vitamíny vo výžive a ich analytické stanovenie

DANICA ZUFFOVA

(Dokončenie).

### Karotenoidy a vitamín A.

Okrem nich poznáme vitamíny rozpustné v oleji. Do tejto skupiny patria medzi prvými provitamíny A -- karotenoidy a vitamíny A. Ich fyziologický účinok na ľudský a živočíšny organizmus je rôzny podľa toho, či ide o prirodzenú alebo syntetickú látku. Kým fyziologicky tieto látky pôsobia rovnako, líšia sa od seba chemicky. Látky, vyskytujúce sa v rastlinnej tkani, patria do skupiny karotenoidov so 40 uhlíkovými atómami. Pravdepodobne ich organizmus takto nekonsumuje, ale mení ich na aktívny vitamín A. Tieto štepné produkty sa uskladňujú do určitého množstva v živočíšnom organizme, ale nikde ich nenašli v rastlinstve. Karotenoidy sa vyskytujú obyčajne vedľa chlorofylu, ale aj mlieko a maslo ich obsahujú v malom množstve. Provitamíny A sú prítomné vo všetkých zelených i žltých častiach rastlín. Mrkva, marhule, kel a špenát sú najbohatšie zdroje karoténu. Paradajky ho majú menej. Technicky dôležitý karotén je v čerstvom palmovom oleji. Celkové množstvo karoténu v rastlinách je malé. Čerstvá mrkva má len 0.01% a červený palmový olej ako najbohatší zdroj 0.15 — 0.20%.

Voľný karotén je v prírode zriedkavý, väčšinou býva viazaný na proteín. Rastliny, pestované na svetle, majú podstatne vyšší obsah provitamínu A, ako rastliny rastúce v tme, keďže svetlo katalyzuje syntézu karoténov. U rastlín, držaných v tme a temer bez farby, našli látky, ktoré môžeme pokladať za predchodcov karotenoidov.

Až dosiaľ poznáme 9 druhov rastlinného karoténu. Z nich najznámejšie sú  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ -karotén a ďalej sú to kryptoxantén, echinon, mixoxantín, leptotén, afanín a afanicín. Všetky kryštalizujú v po-