

## Protokol č. 14

Téma: **Príprava koordinačných zlúčenín I**

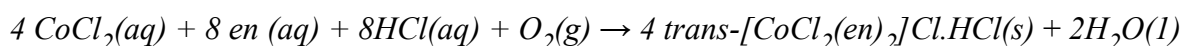
Úlohy: **Príprava a vlastností trans-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]Cl**

**Príprava a vlastností cis-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]Cl**

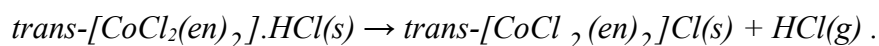
**Príprava trihydrátu tris (oxaláto) hlinitanu draselného**

Cieľ práce:

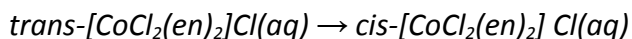
*Trans-izomér chloridu bis(etyléndiamín)-dichlorokobaltitého možno pripraviť jednoduchým postupom, pri ktorom sa najskôr vodný roztok chloridu kobaltnatého a etyléndiamínu oxiduje vzdušným dikyslíkom na rozpustný etyléndiamín-kobaltitý komplex. Po pridaní kyseliny chlorovodíkovej v nadbytku, zahrievaní a zahustení roztoku sa izoluje ako medziprodukt adičná zlúčenina zloženia trans-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]Cl . HCl*



*Termickým rozkladom tuhého adičného medziproduktu sa pripraví trans- izomér vo forme jemne kryštalického prášku*

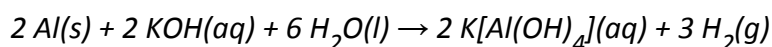


*Spoločným základom pre viaceré postupy prípravy chloridu cis-bis(etyléndiamín)-dichlorokobaltitého je postupná izomerizácia zrcms-izoméru rozpusteného v polárnom rozpúšťadle pri zvýšenej teplote*

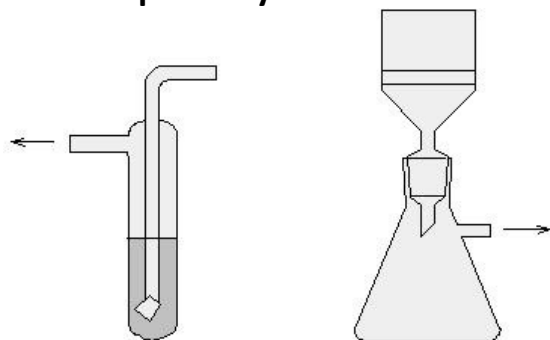


*Premenu trans- izoméru na cis- izomér možno najjednoduchšie uskutočniť v neutrálnom vodnom roztoku a to zahrievaním na vodnom kúpeli. Izomerizácia neprebíha kvantitatívne a zahustený vodný roztok alebo jeho tuhý odparok vždy obsahuje aj významný podiel pôvodného trans- izoméru. Navyše dlhodobým zahrievaním roztoku trans- izoméru alebo opakovaným odparením roztoku pripraveného z prvého odparku dosucha dochádza už k čiastočnej zmene v zložení koordinačnej sféry centrálného atómu Co(III). Pomerne čistý produkt cis- izoméru, ale v nižšom výťažku, možno pripraviť dlhobojšou kryštalizáciou-pri teplote okolo 0 °C z čiastočne zahusteného roztoku alebo postupným vymývaním nezreagovaného trans- izoméru z odparku malými množstvami studenej vody priamo na fritovom lieviku.*

*Komplexnú zlúčeninu trihydrtát tris(oxaláto)hlinitanu draselného pripravíme rozpustením kovového Hliníka v silnej zásade za uvoľnenia plynného vodíka a následnou substitúciou hydroxo liganda oxalátovou skupinou podľa reakcií:*



## Nákres aparatury:



## Postup práce:

### príprava $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$

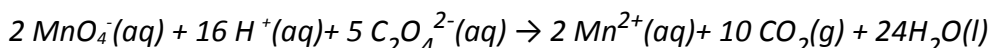
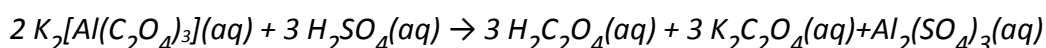
1. V kadičke zmiešame  $30\text{ cm}^3$  vodného roztoku etyléndiamínu so zložením  $w(\text{en}) = 0,10$  s roztokom, ktorý sme pripravili rozpustením  $8,0\text{ g}$  jemne rozotretého hexahydrátu chloridu kobaltnatého v  $25\text{ cm}^3$  vody. Výsledný roztok prelejeme do zábrusovej premývačky, ktorej dlhšia rúrka zasahujúca ku dnu premývačky a je ukončená fritou. Kratšiu rúrku napojíme na vodnú vývevu a roztok intenzívne prebublávame nasávaním vzduchu asi 1 hodinu.
2. Roztok potom prelejeme do kadičky, pridáme za miešania  $17\text{ cm}^3$  koncentrovaného vodného roztoku kyseliny chlorovodíkovej a odparujeme na vodnom kúpeli až na výsledný objem asi  $35\text{ cm}^3$ . Takto zahustený roztok ochladíme (zmesou ľadu a chloridu sodného) a vylúčené zelené kryštáliky hydrogénchloridového adičného medziproduktu  $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$  odfiltrujeme na frite od fialového roztoku. Kryštáliky premyjeme etanolom, potom malým množstvom dietyléteru a nakoniec dôkladne vysušíme od zvyšku organických rozpúšťadiel priamo na frite dlhším odsávaním v prúde vzduchu.
3. Výsledný produkt  $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$  získame termickým rozkladom hydrogénchloridového medziproduktu pri  $110\text{ }^\circ\text{C}$  podľa rovnice 2 a to v tenkej vrstve na Petriho miske. V priebehu asi 30 minút sa všetok viazaný chlorovodík z tuhej fázy uvoľní a získame zelený jemne kryštalický prášok  $\text{trans-}$  izoméru. Komplex odvážeme a časť z neho použijeme na prípravu  $\text{cis-}$  izoméru chloridu (etyléndianiín-dichlorokobaltitého).

### príprava $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$

V malej úzkej kadičke rozpustíme  $3,0\text{ g}$   $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$  v  $10\text{ cm}^3$  destilovanej vody. Kadičku s roztokom zelenej farby dáme na vopred vyhriaty vodný kúpeľ a pozorujeme farebné zmeny. Roztok, ktorý sa už zohriatím zmení na fialový najprv odparíme a potom chladíme zmesou ľadu a chloridu sodného tak dlho, kým sa nevytlúči dostatočné množstvo modrofialových kryštálikov, ktorá rýchle odsajeme na frite, premyjeme najmenšími množstvami studeného etanolu a dietyléteru a predsušíme v prúde vzduchu. Konečný produkt  $\text{cis-}$  izoméru získame dosušením v exikátore za vákuu.

### príprava trihydrátu tris-(oxaláto)hlinitanu draselného

1. Pri príprave použijeme 1 g práškoveho hliníka, ktorý pomaly po častiach (!) pridávame do roztoku 6 g hydroxidu draselného v 50 cm<sup>3</sup> vody vo vysokej kadičke s objemom 250 cm<sup>3</sup>.
2. V prípade pridania celého množstva hliníka naraz môže obsah kadičky „vyvrieť“. Keď ustane vývoj vodíka, zohrejeme roztok do varu a roztok prefiltrujeme. Do prefiltrovaného horúceho roztoku pridáme v niekoľkých dávkach 14 g kryštalickej kyseliny šťaveľovej vo forme dihydrátu, až kým sa vzniknutá zrazenina práve rozpustí pri pokračujúcom varení.
3. Roztok prefiltrujeme, ochladíme na laboratórnu teplotu a pridáme 50 cm<sup>3</sup> etanolu. Obsah ochladíme na ľade a vylúčené kryštály odsajeme na Buchnerovom lieviku, premyjeme etanolom a vysušíme na vzduchu pri laboratórnej teplote. Nakoniec produkt zvážíme a vypočítame výťažnosť.
4. Pripravený produkt dáme do okyseleného roztoku KMnO<sub>4</sub> a mierne zahrejeme.
5. V kyslom prostredí dôjde k rozpadu komplexu a uvoľneniu oxalátových aniónov do roztoku. Tie následne reagujú s prítomnými manganistovými aniónmi za vzniku CO<sub>2</sub> a vizuálne pozorujeme odfarbenie roztoku:



### **Namerané hodnoty:**

hmotnosť pripraveného trans-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]Cl, m = 5,484 g

hmotnosť pripraveného cis-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]Cl, m = 1,746 g

hmotnosť pripraveného K<sub>3</sub>[Al(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].3H<sub>2</sub>O, m = 12,815 g

### **Výpočet výsledných hodnôt:**

$$m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 8\text{g} \quad m(\text{CoCl}) = m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{M(\text{CoCl}_2)}{M(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = 4,365\text{g}$$

$$\xi = \frac{m}{\nu \cdot M} = \frac{4,365\text{g}}{4 \cdot 129,841} = 0,008\text{ mol}$$

$$m(\text{trans} - [\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}) = \xi \cdot \nu \cdot M = 0,008 \cdot 4 \cdot 277,48 = 8,879\text{g}$$

$$m_1(\text{Al}) = 1\text{g} \quad \xi_1 = \frac{m_1}{\nu \cdot M} = \frac{1}{2 \cdot 27} = 0,0185\text{ mol}$$

$$m_2(\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = \xi_1 \cdot \nu \cdot M = 0,0185 \cdot 2 \cdot 134,14 = 4,963\text{g}$$

$$\xi_2 = \frac{m_2}{\nu \cdot M} = \frac{4,963\text{g}}{1 \cdot 134,14} = 0,0369\text{ mol}$$

$$m(\text{K}_2[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \xi_2 \cdot \nu \cdot M = 0,0369 \cdot 1 \cdot 359,26 = 13,256\text{g}$$

*výtěžnost jednotlivých reakcií:*

$$RV(\text{trans}-[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}) = \frac{5,484}{8,879} = 0,617 = 61,7\%$$

$$RV(\text{cis}-[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}) = \frac{1,746}{3} = 0,582 = 58,2\%$$

$$RV(\text{K}_2[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = \frac{12,815}{13,256} = 0,966 = 96,6\%$$

**Záver:** Pripravili sme *trans-* a *cis-* izoméry chloridu bis(etyléndiamín)-dichlorokobaltitého, a trihydrát tris-(oxaláto)hlinitanu draselného. Pri separácii výsledného produktu, hlavne v prípade *cis-*izoméru došlo k značným stratám, čo sa prejavilo na nízkom relatívnom výtážku.