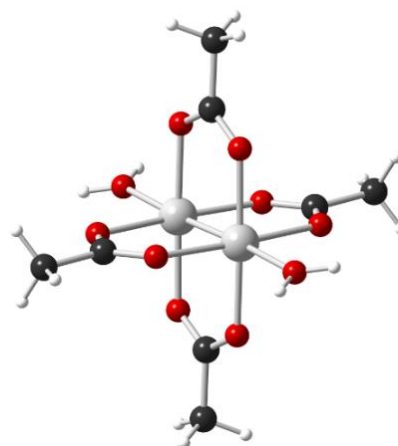


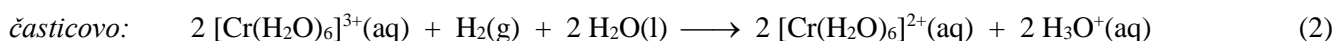
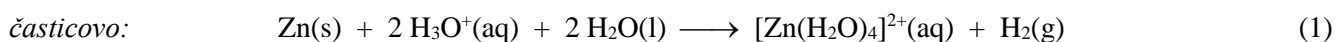
## Príprava tetraacetáto-diakvadichrómnatého komplexu – Postup práce

Tetraacetáto-diakvadichrómnatý komplex je tehlovočervenej farby a má dimérnu štruktúru (obr. 1). Štyri *d*-elektróny každého atómu chrómu v oxidačnom čísle II sú spárené a komplex je na rozdiel od ostatných chrómnatých zlúčenín pri laboratórnej teplote diamagnetický.

Tetraacetáto-diakvadichrómnatý komplex sa málo rozpúšťa v studenej vode, dobre sa rozpúšťa v zriedených roztokoch silných kyselín. Zohrievaním vo vákuu pri teplote 100 °C vzniká bezvodý octan chrómnatý. Tetraacetáto-diakvadichrómnatý komplex pripravíme z chromitej soli redukciami vodíkom v kyslom vodnom roztoku. Vodné roztoky chrómnatých zlúčenín, ako aj chrómnaté zlúčeniny v tuhom stave, ľahko podliehajú oxidácii. Kým oxidácia oxóniovými kationmi prebieha pomaly, oxidácia dikyslíkom je taká rýchla, že sa využíva na odstraňovanie stopových množstiev kyslíka. Oxidačné číslo II atómu chrómu možno stabilizovať vhodnými ligandami. Chrómnaté zlúčeniny sa najčastejšie pripravujú redukciami chromitých zlúčenín vodíkom, vznikajúcim reakciou zinku v kyslom prostredí.



Obr. 1 Štruktúra tetraacetáto-diakvadichrómnatého komplexu.

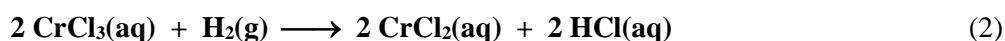
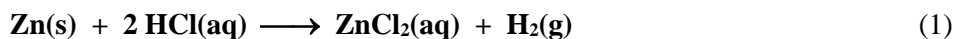


Touto reakciou vznikajú modro sfarbené hexaakvachrómnaté soli. Ak sa pripraví vodík v nadbytku, vytvára nad roztokom inertnú atmosféru a tým zabraňuje oxidácii chrómnatých zlúčenín vzdušným kyslíkom.

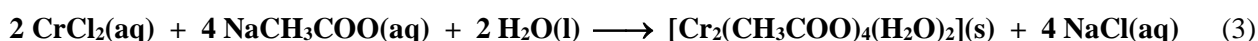
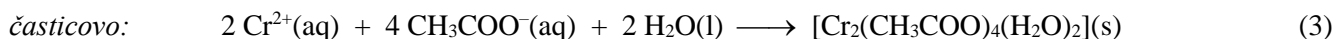
**Poznámka:** Monovodík H, tzv. vodík v stave zrodu (*in statu nascendi*), vzniká v prvom stupni redukcie  $\text{H}^+$  neušľachtilými kovmi v roztokoch. Má výraznejšie redukčné vlastnosti ako  $\text{H}_2$ . Zvýšenú reaktivitu monovodíka je možné využiť, ak sa vyvíja priamo v reakčnej sústave.

Tetraacetáto-diakvadichrómnatý komplex teda pripravíme dvojstupňovou reakciou.

❶ V prvom stupni zredukujeme pripraveným vodíkom v kyslom prostredí tmavozelený chlorid chromitý na modrý chlorid chrómnatý.



❷ V druhom stupni necháme v kyslom prostredí zreagovať hexaakvachrómnatý kation s nadbytkom octanu sodného. Z roztoku sa vylúči tehlovočervený tetraacetáto-diakvadichrómnatý komplex.

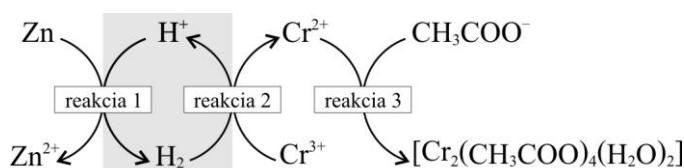


### Úloha

Pripravte tetraacetáto-diakvadichrómnatý komplex podľa uvedeného postupu.

### Chemikálie

- hexahydrát chloridu chromitého,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- kyselina chlorovodíková, HCl, koncentrovaná,  $w(\text{HCl}) = 0,36$
- zinok, Zn, granulovaný
- trihydrát octanu sodného,  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , denaturovaný lieh
- dietyléter,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
- ľadová prevarená destilovaná voda



Obr. 2 Princíp prípravy tetraacetáto-diakvadichrómnatého komplexu.

## Postup

### Redukcia chloridu chromitého na chlorid chrómnatý vodíkom

Zostavíme aparáturu podľa obr. 3. Malú varnú banku s guľatým dnom uzavrieme gumovou zátkou s tromi otvormi. Do jedného otvoru zasunieme oddeľovací lieviek a do ďalších sklené rúrky ohnuté do pravého uhla (obr. 3).

Kratšiu rúrku, slúžiacu na odvod vodíka z priestoru nad reakčnou zmesou, napojíme cez hadičku opatrenú tlačkou na ďalšiu rovnú rúrku s koncom vytiahnutým do kapiláry, ktorá je ponorená pod hladinou vodovodnej vody v kadičke.

Druhá dlhá ohnutá rúrka musí dosahovať tesne k dnu varnej banky. Aj na túto rúrku napojíme cez hadičku opatrenú tlačkou, ktorú napojíme na zábrusovú premývačku s roztokom octanu.

Do varnej banky dáme 9,0 g zinku a zalejeme roztokom chloridu chromitého, pripraveného z 5,0 g hexahydrátu chloridu chromitého a 17,0 cm<sup>3</sup> vopred prevarenej vody. Prevarenú vodu, zbavenú väčšej časti rozpusteného kyslíka, používame počas celého pracovného postupu. Uzavrieme tlačku na hadičke medzi guľatodnom bankou a premývačkou.

Cez oddeľovací lieviek pomaly pridávame 16,0 cm<sup>3</sup> koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, kým roztok nebude číry a nebude mať jasnomodré zafarbenie. Priebeh redukcie chloridu chromitého trvá 15 až 45 minút, počas ktorých reakčnú zmes občas premiešame potrasením celej aparatury. Pri rýchlom pridávaní kyseliny chlorovodíkovej môže dôjsť k speneniu roztoku a jeho úniku cez otvorenú rúrku do vodného uzáveru. Koniec redukcie chromitej soli indikuje jasnomodré zafarbenie roztoku.

**Poznámka:** V kadičke s vodou, do ktorej je ponorená kapilára odvádzajúca vodík z aparatury, môžeme rozmiešať malé množstvo saponátu. Na vodnej hladine sa budú vytvárať bubliny naplnené vodíkom. Priložením dlhšej horiacej drevenej triesky vodík s praskotom zhorí.

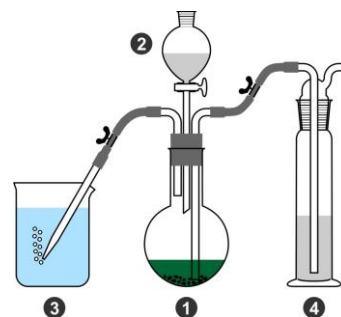
### Príprava tetraacetáto-diakvadichrómnatého komplexu komplexotvornou reakciou

Počas redukcie si pripravíme zmes nasýteného roztoku octanu sodného a tuhého octanu sodného, a to zmiešaním 30,0 g trihydrátu octanu sodného a 27,0 cm<sup>3</sup> prevarenej destilovanej vody, a prelejeme ju do vhodnej kadičky. Rozpúšťaniu napomáhame miešaním roztoku. Ak sa octan už nerozpúšťa, opatrne prelejeme nasýtený roztok do Erlenmayerovej banky alebo zábrusovej premývačky. Kryštáliky octanu musia zostať v kadičke.

Počas ďalšieho vyvíjania vodíka uzavrieme tlačku na hadičke do vodného uzáveru a otvoríme tlačku na hadičke do premývačky. Tlak vodíka pretlačí roztok chloridu chrómnatého do roztoku octanu sodného. Prítom okamžite dochádza ku vzniku tehlovočerveného tetraacetáto-diakvadichrómnatého komplexu. Ak vyvíjajúci sa vodík pretlačí celý roztok chloridu chrómnatého, premývačku odpojíme a uzavretú ju ochladíme v zmesi ľadu a vody.

**Poznámka:** Niekedy sa stane, že tlak vyvíjajúceho sa vodíka nestačí na pretlačenie všetkého roztoku z guľatodnej banky do roztoku octanu. V takom prípade môžeme na premývačku napojiť vodnú vývevu (obr. 3) a pretlačenie roztoku podporiť vytvorením mierneho podtlaku v aparátуре. Prítom kohútik na oddeľovacom lieviku musí byť otvorený.

Vylúčený produkt odfiltrujeme na fritovom lieviku a premyjeme malým množstvom ľadovej prevarenej vody, etanolom a nakoniec dietyléterom. Počas premývania produkt musí byť vždy izolovaný od vzdušného kyslíka malou vrstvou rozpúšťadiel, použitých na premývanie, aby sme zabránili oxidácii vzdušným kyslíkom. Pri oxidácii chrómnatého komplexu na chromitý dochádza k zmene farby z tehlovočervenej na sivozelenú. Tetraacetáto-diakvadichrómnatý komplex po premytí dietyléterom dosušíme presávaním vzduchu na frite. Suchý produkt presypeme do vopred odváženej skúmavky s gumovou zátkou a odvážeme.



Obr. 3 Aparátura na prípravu tetraacetáto-diakvadichrómnatého komplexu

- 1 – varná banka s reaktantami,
- 2 – oddeľovací lieviek s konc. HCl,
- 3 – vodný uzáver = kadička s vodou,
- 4 – zábrusová premývačka s roztokom octanu.



vodný roztok chloridu chromitého



vodný roztok chloridu chrómnatého



suchý tuhý produkt