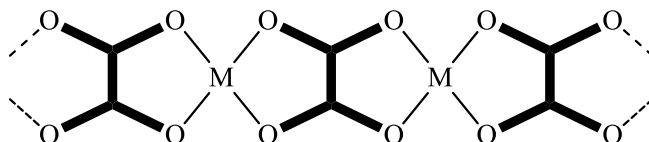
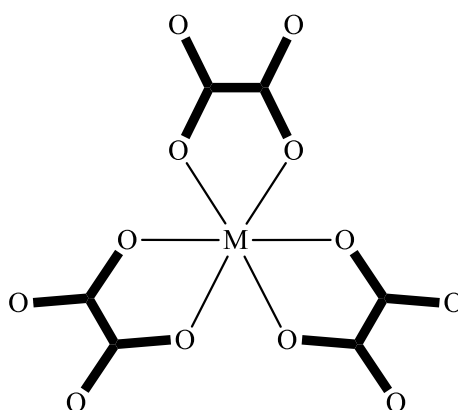


## Oxalátokomplexy

Anión dvojsýtnej nasýtenej karboxylovej kyseliny – kyseliny šťaveľovej, systémovo etándiovej HOOC–COOH, ak vystupuje ako ligand, sa nazýva oxalátový anión. Najbežnejším spôsobom viazania oxaláto liganda je ako štvordonorový (tetradentátny) ligand, navyac viazaný chelátovo medzi dvoma centrálnymi atómami ako mostík, využívajúc všetky štyri atómy kyslíka ako donorové atómy (obr. 1). V jednojadrových komplexných zlúčeninách vystupuje anión  $C_2O_4^{2-}$  ako dvojdonorový (didentátny) ligand viazaný chelátovo, tj. vytvárajúc päťčlenné kruhy (obr. 2). V zlúčeninách môže oxalátový anión vystupovať aj ako tridentátny ligand, pričom už chelátovo viazaný atóm kyslíka sa viaže mostíkovo k inému centrálnemu atómu. Môže sa stať, že v jednej koordinačnej zlúčenine nájdeme viacero spôsobov väzby oxaláto skupiny.



Obr. 1 Schematické znázornenie tetradentátneho viazania oxalátového aniónu.



Obr. 2 Schematické znázornenie didentátneho viazania oxalátového aniónu.

## Príprava trihydrátu tris(oxaláto)hlinitanu draselného – Postup práce

Trihydrát tris(oxaláto)hlinitanu draselného  $K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  je bezfarebná kryštalická látka, ktorá je izomorfná s analogickými oxalátovými komplexnými zlúčeninami  $K_3[M(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  (kde  $M = Cr^{3+}$  a  $Fe^{3+}$ ).  $K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  je dobre rozpustný vo vode, nerozpustný v etanole. Na centrálny atóm  $Al^{III}$  sú koordinované tri oxalátové anióny šiestimi atómami kyslíka. Oxalátový anión  $C_2O_4^{2-}$  je dvojdonorový ligand, ktorý sa na centrálny atóm  $Al^{III}$  koordinuje dvoma atómami kyslíka karboxylovej skupiny a tak vytvára chelátový kruh. V komplexnom anióne  $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$  sú na atóm hliníka koordinované tri oxalátové anióny, ktoré tvoria 3 chelátové kruhy. Komplexný anión  $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$  má oktaedrický tvar koordinačného polyédra, pričom vo vrcholoch oktaédra sú umiestnené atómy kyslíka z troch oxalátových aniónov. Tris(oxaláto)hlinitanový anión  $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$  má chromofór  $\{AlO_6\}$  a koordinačné číslo atómu  $Al^{III}$  je 6. Komplexnú zlúčeninu tris(oxaláto)hlinitanu draselného pripravíme rozpustením práškoveho hliníka vo vodnom roztoku silnej zásady (hydroxidu draselného) za uvoľnenia plynného vodíka (rovn. 1) a následnou substitúciou hydroxido ligandu oxalátovou skupinou ( $C_2O_4^{2-}$ ) (rovn. 2).



## Chemikálie

- hliník, Al, práškový
- hydroxid draselný, KOH, granule
- dihydrát kyseliny šťaveľovej,  $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$
- etanol,  $CH_3CH_2OH$ , denaturovaný lieh

## Úloha

Pripravte trihydrát tris(oxaláto)hlinitanu draselného z 1,00 g hliníka.

### Postup

Návažok 1,0 g práškového hliníka pridávame pomaly po častiach (!) do vodného roztoku hydroxidu draselného, ktorý pripravíme rozpustením (použijeme kadičku s objemom 250 ml) hydroxidu draselného (3-krát väčšie množstvo ako vyžaduje stechiometria rovn. 1) v takom množstve destilovanej vody, aby sme pripravili 11,0 % vodný roztok hydroxidu draselného. V prípade pridania celého množstva hliníka naraz môže obsah kadičky „vyvrieť“. Keď ustane vývoj vodíka, vzniknutý roztok zohrejeme do varu a roztok za horúca prefiltrujeme cez skladaný filter.

Do horúceho filtrátu pridáme v niekoľkých dávkach vypočítané stechiometrické množstvo dihydrátu kyseliny šťaveľovej a roztok zohrejeme až do varu a necháme vriť tak dlho, až kým sa vzniknutá zrazenina práve rozpustí. Horúci roztok prefiltrujeme, ochladíme na laboratórnu teplotu a pridáme 50 cm<sup>3</sup> etanolu. Zmes necháme ochladiť v ľadovom kúpeli a vylúčené kryštály odsajeme na Büchnerovom lieviku filtráciou za zníženého tlaku použitím vákuovej pumpy. Kryštály K<sub>3</sub>[Al(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O premyjeme etanolom a vysušíme na vzduchu pri laboratórnej teplote a odvážeme.

### Dôkaz prítomnosti oxalátových aniónov v pripravenom trihydráte tris(oxaláto)hlinitanu draselného

Do skúmavky s okysleným vodným roztokom manganistanu draselného KMnO<sub>4</sub> vsypeme niekoľko mg pripraveného produktu K<sub>3</sub>[Al(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O a skúmavku mierne zohrejeme. V kyslom prostredí dôjde k rozpadu komplexu a uvoľneniu oxalátových aniónov do roztoku (rovn. 3). Oxalátové anióny sú následne oxidované prítomnými manganistanovými aniónmi za vzniku oxidu uhličitého (rovn. 4), pričom pozorujeme odfarbenie roztoku.

