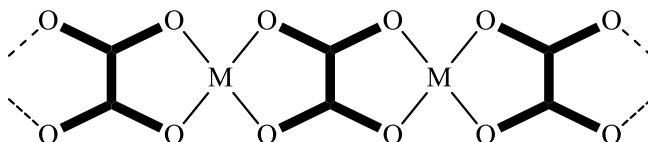
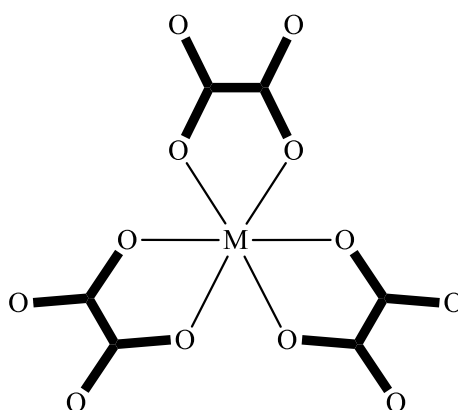


Oxalátokomplexy

Anión dvojsýtnej nasýtenej karboxylovej kyseliny – kyseliny šŕaveľovej, systémovo etándiovej HOOC-COOH , ak vystupuje ako ligand, sa nazýva oxalátový anión. Najbežnejším spôsobom viazania oxaláto liganda je ako štvordonorový (tetradentálny) 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 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ako dvojdonorový (didentálny) ligand viazaný chelátovo, tj. vytvárajúc päťčlenné kruhy (obr. 2). V zlúčeninách môže oxalátový anión vystupovať aj ako tridentálny 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.

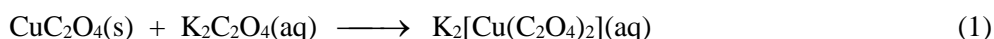


Obr. 2 Schematické znázornenie didentátneho viazania oxalátového aniónu.

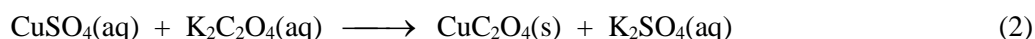
Príprava dihydrátu bis(oxaláto)meďnatanu draselného – Postup práce

Dihydrát bis(oxaláto)meďnatanu draselného $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je modrá kryštalická látka rozpustná vo vodných roztokoch šŕaveľanu draselného $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pričom rozpustnosť rýchlo rastie so zvyšujúcou sa teplotou. Táto komplexná zlúčenina sa vo vode postupne rozkladá, pričom sa vylučuje šŕaveľan meďnatý. Pri zvýšenej teplote sa rozkladá aj vo vodných roztokoch s nízkou koncentráciou oxalátových aniónov. Dihydrát bis(oxaláto)meďnatanu draselného je nerozpustný v bežných organických rozpúšťadlách. Pri zohrievaní za sucha pri teplote $50\text{ }^\circ\text{C}$ uvoľňuje kryštalovú vodu a pri zohrievaní nad $260\text{ }^\circ\text{C}$ sa úplne rozkladá.

Oxalátový anión $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ je dvojdonorový (bidentálny) chelátový ligand, ktorý sa na centrálny atóm môže viazať obidvomi atómami kyslíka karboxylovej skupiny a vytvárať tak chelátové komplexy. Atóm Cu^{II} v komplexnom anióne má koordinačné číslo 4 so štvorcovým tvarom koordinačného polyédra. Na atóm meďi sú koordinované 4 atómy kyslíka, ktoré patria dvom bidentátnym oxalátovým ligandom. Bis(oxaláto)meďnatanový anión $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ má chromofór $\{\text{CuO}_4\}$. Bis(oxaláto)meďnatan draselný sa najčastejšie pripravuje reakciou šŕaveľanu meďnatého CuC_2O_4 s roztokom šŕaveľanu draselného $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ podľa chemickej rovn. 1.



Šŕaveľan meďnatý sa vyzráža z roztoku síranu meďnatého po pridaní roztoku šŕaveľanu draselného (rovn. 2).



Celkovú rovnicu prípravy $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ vyjadruje rovn. 3, ktorú dostaneme sčítaním rovn. 1 a 2.



Reakcie prebiehajúce podľa rovn. 1 a 2 možno uskutočniť postupne v jednej reakčnej nádobe, pričom nie je potrebné izolovať šťaveľan meďnatý CuC_2O_4 , pretože síran draselný ako vedľajší produkt reakcie 2 neprekáža pri priebehu reakcie 1 ani pri izolácii produktu.

Chemikálie

- pentahydrát síranu meďnatého, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ alebo iná vo vode rozpustná meďnatá soľ
- monohydrát šťaveľanu draselného, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Úloha

Pripravte dihydrát bis(oxaláto)meďnatanu draselného z 5,00 g modrej skalice.

Postup

Pripravíme 30 % roztok síranu meďnatého rozpustením zadaného množstva $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v destilovanej vode. Podobne pripravíme 25 % roztok šťaveľanu draselného rozpustením vypočítaného množstva $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v destilovanej vode. Roztoky CuSO_4 a $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zohrejeme na $90\text{ }^\circ\text{C}$ a za miešania horúci roztok CuSO_4 prilejeme do horúceho roztoku $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Vzniknutú zmes necháme v kadičke vychladnúť na laboratórnu teplotu a potom ju ochladíme ľadovou vodou. Vylúčenú kryštalickú látku odfiltrujeme cez hustý fritový lievnik pri zníženom tlaku použitím vákuovej pumpy. Kryštály premyjeme malým množstvom studenej vody, vysušíme pri teplote $50\text{ }^\circ\text{C}$ a po ochladení odvážime.

Rozklad dihydrátu bis(oxaláto)meďnatanu draselného

V kadičke zmiešame 0,5 g dihydrátu bis(oxaláto)meďnatanu draselného s malým množstvom studenej vody. Suspenziu zohrejeme do varu a postupne pridávame ďalšiu vodu do vriacej suspenzie, až vznikne modrý roztok. Roztok necháme voľne ochladieť na laboratórnu teplotu. Komplexná zlúčenina sa postupne rozkladá a z roztoku sa vylučuje zrazenina šťaveľanu meďnatého (rovn. 4)

