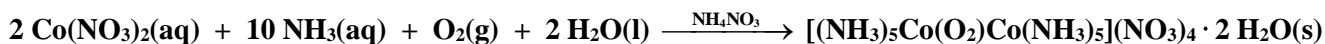


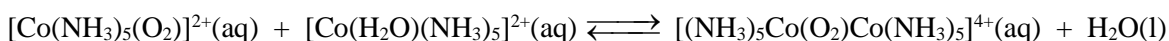
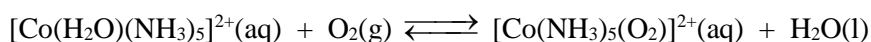
Príprava dihydrátu dusičnanu μ -peroxido-bis(pentaamminkobaltitého) – Postup práce

Dihydrát dusičnanu μ -peroxido-bis(pentaamminkobaltitého) je tmavohnedá kryštalická látka, ktorá obsahuje dvojjadrové komplexné katióny $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ s mostíkovou peroxidovou skupinou a nerovinným usporiadaním atómov Co–O–O–Co. Na vzduchu sa pomaly rozkladá. V roztoku je stály iba v prítomnosti amoniaku s $c(\text{NH}_3) \approx 7 \text{ mol dm}^{-3}$, v kyslých roztokoch sa rozkladá za uvoľňovania dikyslíka.

Dihydrát dusičnanu μ -peroxido-bis(pentaamminkobaltitého) pripravíme oxidáciou kobaltnatej soli vo vodnom roztoku vzdušným dikyslíkom.



V amoniakovom roztoku kobaltnatej soli vznikajú amminkobaltnaté komplexy $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ s rôznym počtom molekúl amoniaku ako ligandom. Hlavným reaktantom s dikyslíkom je akva-pentaamminkobaltnatý kation $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. Oxidácia prebieha v dvoch krokoch.



Izolovaný dihydrát dusičnanu μ -peroxido-bis(pentaamminkobaltitého) môže byť znečistený dusičnanom μ -superoxido-bis(pentaamminkobaltitým), dusičnanom hexaamminkobaltitým a dusičnanom akva-pentaamminkobaltitým. Ich vznik možno obmedziť reakčnými podmienkami.

Úloha

Pripravte dihydrát dusičnanu μ -peroxido-bis(pentaamminkobaltitého) z 0,0200 mólu dusičnanu kobaltnateho.

Chemikálie

- hexahydrát dusičnanu kobaltnateho $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ružová tuhá látka
- amoniak, NH_3 , koncentrovaný vodný roztok, $w(\text{NH}_3) = 0,26$
- dusičnan amónny, NH_4NO_3 , biela tuhá látka
- kyselina sírová, H_2SO_4 , vodný roztok, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,96$
- etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, vodný roztok, $w(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,96$

Postup

Oxidácia kationu kobaltnateho na kobaltitý vzdušným kyslíkom

Zostavíme aparáturu (obr. 1) z troch premývačiek.

1 Prvú premývačku naplníme vodným roztokom amoniaku, zriedeným vodou v objemovom pomere 1 : 1. Týmto zmenšíme úbytok amoniaku z reakčného prostredia, spôsobený bublaním vzduchu.

2 Druhá premývačka bude naplnená roztokom reaktantov:

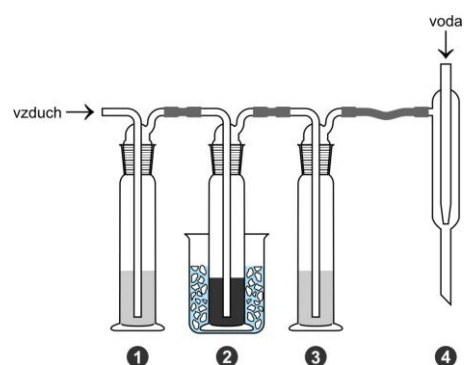
– Z odváženého množstva hexahydrátu dusičnanu kobaltnateho pripravíme vodný roztok so zložením $w(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 0,15$. Roztok prefiltrujeme cez skladaný filter do zábrusovej premývačky.

– K roztoku dusičnanu kobaltnateho pridáme taký objem 1 M vodného roztoku dusičnanu amónneho, aby látkové množstvá boli v pomere $n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) : n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2 : 1$.

– Nakoniec pridáme koncentrovaný vodný roztok amoniaku v trojnásobnom množstve vzhľadom na stechiometriu reakcie.

Premývačku vložíme do väčšej misky alebo kadičky a chladíme ju vodou s ľadom.

3 Tretiu premývačku naplníme zriedeným roztokom kyseliny sírovej (v objemovom pomere 1 : 10), v ktorom zneutralizujeme nezreagovaný amoniak.



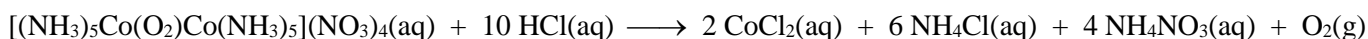
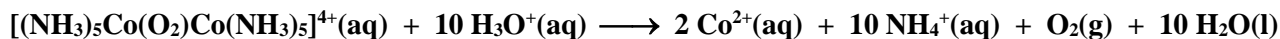
Obr. 1 Aparatúra na prípravu dihydrátu dusičnanu μ -peroxido-bis(pentaamminkobaltitého).

- 1 – roztok amoniaku (1 : 1)
- 2 – reaktor chladený ľadom
- 3 – absorbér = roztok H_2SO_4 (1 : 10)
- 4 – vodná výveva

Po zostavení a naplnení aparatury začneme opatrne prebublávať vzduch presávaním pomocou vodnej vývevy. Vzduch prebublávame cez roztok asi 45 minút. Vylúčený tmavohnedý produkt necháme niekoľko minút usadiť. Odsajeme ho na fritovom lieviku, rýchlo premyjeme studeným vodným roztokom amoniaku z prvej premývačky a nakoniec etanolom. Kryštáliky produktu necháme vysušiť na vzduchu.

Stanovenie obsahu dikyslíka v produkte – Postup práce

Dvojjadrový komplexný kation μ -peroxido-bis(pentaamminkobaltitý) sa v mierne kyslom prostredí rozkladá, pričom sa uvoľňuje dikyslík.



Objem dikyslíka odmeriame pomocou aparatury na meranie objemu plynov (obr. 2).

Úloha

Stanovte obsah dikyslíka v dihydráte dusičnanu μ -peroxido-bis(pentaamminkobaltitého).

Chemikálie

- dihydrát dusičnanu μ -peroxido-bis(pentaamminkobaltitého)
- kyselina chlorovodíková, $c(\text{HCl}) = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$

Postup

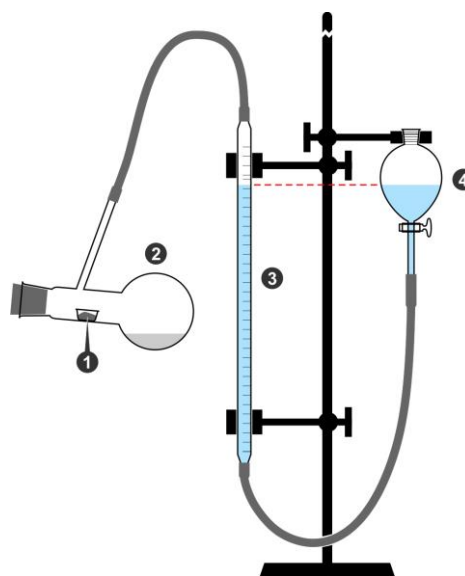
Zostavíme aparaturu (obr. 2), tak, že jej jednotlivé časti uchyťme na jeden stojan. Aparaturu necháme odpojenú od frakčnej banky. Cez oddeľovací lievik naplníme lievik a byretu tak, aby sa v nich nevytvorila vzduchová bublina a aby v byrete bola hladina vody približne pri hornej značke „0“ a v oddeľovacom lieviku v tretine výšky jeho nádoby.

Na analytických váhach presne odvážime asi 0,4 g pripraveného dihydrátu dusičnanu μ -peroxido-bis(pentaamminkobaltitého). Do frakčnej banky vlejeme vypočítané množstvo 0,25 M kyseliny chlorovodíkovej s 50 % nadbytkom. Do hrdla frakčnej banky vložíme lodičku s naváženým peroxidokomplexom. Frakčná banka musí byť takmer vo vodorovnej polohe, aby lodička s komplexom nespadla do roztoku kyseliny. Potom frakčnú banku uzavrieme gumenou zátkou.

Aby sme v aparátúre upravili tlak na atmosférický, pripojíme gumenú hadičku ku frakčnej banke a pohybom oddeľovacieho lievika v zvislom smere vyrovnáme výšky hladín v byrete a lieviku na rovnakú úroveň. Či je aparátúra vzduchotesná sa presvedčíme tak, že posunutím oddeľovacieho lievika v zvislom smere sa v byrete po ustálení výšky hladiny vody táto nesmie časom meniť. Potom oddeľovací lievik vrátime do pôvodnej polohy, v ktorej sú výšky hladín vody v oboch spojených nádobách rovnaké a zaznačíme výšku hladiny vody v byrete.

Frakčnú banku otočíme do zvislej polohy tak, aby peroxidokomplex s lodičkou mohol spadnúť do kyseliny. Lodička nesmie zostať „hore dnom“, lebo by mohla uväzniť časť vzniknutého kyslíka. Po skončení reakcie, keď sa vyrovnajú teploty reakčnej sústavy a okolia, musíme znovu upraviť tlak v aparátúre na atmosférický, tj. pohybom oddeľovacieho lievika v zvislom smere vyrovnáme výšky hladín vody v spojených nádobách na rovnakú úroveň a odčítame výšku hladiny vody v byrete.

Zo získanej experimentálnej hodnoty objemu dikyslíka vypočítame hmotnosť čistého peroxidokomplexu vo vzorke, z ktorej potom vypočítame čistotu pripraveného komplexu.



Obr. 2 Aparatúra na meranie objemu plynu.

- 1 – lodička so vzorkou
- 2 – frakčná banka so zriedenou HCl
- 3 – plynová byreta naplnená vodou
- 4 – oddeľovací lievik