A

Příprava chloridu hexaamminnikelnatého a bezvodého chloridu nikelnatého

upravený a doplněný návod uvedený ve skriptech (kap. 5.4.A1)

Chlorid hexaamminnikelnatý se připravuje substitucí molekul vody v kationtu hexaaquanikelnatém amoniakem:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

6g heptahydrátu síranu nikelnatého se rozpustí za tepla v 6 – 7 ml destilované vody. Do zeleného roztoku se postupně přidá 10 ml konc. vodného roztoku amoniaku, přičemž barva roztoku přejde ze zelené do modrofialové (vznik amminkomplexu). Pokud by roztok nebyl čirý, přefiltruje se přes skládaný filtr.

Připraví se roztok 4,5 g chloridu amonného v 15 ml konc. vodného roztoku amoniaku (pro rychlejší rozpouštění je vhodné chlorid amonný jemně rozetřít a teplotu roztoku udržovat na 25 – 30^0C, rozpouštění je silně endotermní). Za míchání se po kapkách (hlavně zpočátku) přidává amoniakální roztok chloridu amonného do roztoku nikelnaté soli. Z roztoku se již po prvních kapkách začnou vylučovat fialové krystaly produktu - $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Po přidání roztoku chloridu amonného se reakční směs nechá 20 minut chladit ve směsi ledu s vodou. Krystaly se převedou na malou Büchnerovu nálevku nebo skleněnou fritu a ostře odsají. Promyjí se nejprve 10 ml směsi etanol – konc. amoniak (1:1) a potom 10 ml samotného etanolu. Po důkladném odsátí se produkt dosuší za laboratorní teploty na vzduchu a zváží. Ze získaného produktu se oddělí přesně 2 g a desolvatují se na bezvodý $NiCl_2$. Zbylá část produktu se převede do lékovky a odevzdá.

Desolvatace $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$.

Odvážený fialový amoniakát zahříváme v digestoři na malé porcelánové misce na síťce malým plamenem za promíchávání tyčinkou. Termický rozklad, doprovázený změnou barvy z fialové do světle žluté, je ukončen tehdy, až se přestane uvolňovat amoniak (sleduje se čas od času navlhčeným indikátorovým papírkem). Produkt zvážíme a převedeme do suché lékovky.

Z konečné hmotnosti produktu $m(NiCl_2)$ a velikosti úbytku $m(NH_3)$ stanovíme přibližné koordinační číslo atomu niklu v komplexu:

$$n(Ni) : n(NH_3) = m(NiCl_2)/M(NiCl_2) : m(NH_3)/M(NH_3).$$

Nalezený poměr upravíme na poměr 1 : x.

Pokud nebyl amoniakát správně vysušený, dosahuje x nesprávných hodnot.

B

Příprava chloridu měďného

$2\ CuSO_4 + 2\ NaCl + Na_2SO_3 + H_2O = 2\ CuCl + 2\ Na_2SO_4 + H_2SO_4$

5 g $CuSO_4.5H_2O$ (0,02 mol) a 3,2 g NaCl (0,06 mol) se za tepla rozpustí v kádince o objemu l50 ml ve 20 ml vody a za stálého míchání se pomalu přidává roztok 2 g Na_2SO_3 nebo 4 g $Na_2SO_3.7H_2O$ (0,015 mol, 50% nadbytek) ve 20 ml vody. Reakční směs se zahřívá za stálého míchání, až se vyloučí bílá sraženina CuCl a zbylý roztok se téměř odbarví. Směs se zředí vodou na 60-70 ml a po vychladnutí se preparát odfiltruje, 2x **vykryje** destilovanou vodou obsahující na špičku špachtle Na_2SO_3, 2x ethanolem a 2x acetonem a usuší se rychle na vzduchu.

C

Příprava trans-$[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$

Příprava podle upraveného návodu při krácení výchozích navážek zhruba na polovinu:

V plynové promývačce o objemu 100 ml rozpustíme 5,82 g hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého (0,02 mol) a 3,04 g dusitanu sodného (0,044 mol) v 8 ml vody. V kádince o objemu 50 ml rozpustíme 2,7 ml čistého ethylendiaminu (0,04 mol) v 6 ml vody a po kapkách a za stálého míchání částečně neutralizujeme 1,5 ml konc. HNO_3 (0,0215 mol). Získaný roztok přidáme do plynové promývačky, kterou zapojíme na vodní vývěvu tak, aby se roztokem prosával živý proud vzduchu. Během několika minut kapalina v promývačce ztmavne a začne se z ní vylučovat hrudkovitá žlutá sraženina. Proces oxidace vzdušným kyslíkem je ukončen asi za 20 minut.

Potom směs v promývačce ochladíme jejím vložením do ledové tříště. Suspenzi z promývačky kvantitativně převedeme na skleněnou fritu (splachujeme pomocí malého množství studené vody). Filtrát vylijeme, krystaly žluté barvy sejmeme z frity do malé kádinky, za horka rozpustíme v minimálním množství vody, zfiltrujeme přes použitou fritu a z připraveného roztoku získáme **volným chladnutím** překrystalovaný produkt ve formě medově žlutohnědých destičkovitých krystalků. Ty odsajeme na vyčištěné fritě, vykryjeme na fritě 2x alkoholem a sušíme prosáváním vzduchu.

D

Příprava oxo-bis(2,4-pentandionato)vanadičitého komplexu, $[VO(C_5H_7O_2)_2]$, $[VO(acac)_2]$

Rovnice přípravy:

$$V_2O_5 + 2H_2SO_4 + C_2H_5OH \rightarrow 2VOSO_4 + CH_3CHO + 3H_2O$$

$$VOSO_4 + 2C_5H_8O_2 + Na_2CO_3 \rightarrow VO(C_5H_7O_2)_2 + Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

Ke 2 g čistého oxidu vanadičného (11 mmol) se v kádince o objemu 100 ml přidá 5 ml destilované vody, 3,5 ml 96% kyseliny sírové a 10 ml ethanolu. Směs se za stálého míchání zahřívá k varu na vodní lázni. V průběhu reakce původní vrstva oxidu vanadičného nejprve ztmavne, pak se stane světle zelenou a posléze vznikne tmavě modrý roztok. Redukce oxidu vanadičného na oxid-síran vanadičitý (síran vanadylu) je dokončena během 30 minut. Reakční směs se zfiltruje (nejlépe přes fritu) a vrátí do kádinky. Přidá se 5 ml acetylacetonu (kvalitního, nejlépe čerstvě předestilovaného) (ca 49 mmol) a směs se pomalu za stálého míchání neutralizuje přídavky roztoku 8 g bezv. uhličitanu sodného v 50 ml destilované vody (v průběhu neutralizace reakční směs silně pění uvolňovaným oxidem uhličitým). Vylučování produktu je ukončeno při dosažení pH 5,5 (ustává pěnění reakční směsi). Vyloučený produkt se odfiltruje na Büchnerově nálevce a suší prosáváním vzduchu filtračním koláčem. Výtěžek surového produktu bývá 75 až 83% výtěžku teoretického (vypočteného z V_2O_5). Produkt je možno překrystalizovat z chloroformu (neprovádí se). Představuje pak modrozelené jehličkovité krystalky.

Příprava tris(2,4-pentandionato)chromitého komplexu, $[Cr(C_5H_7O_2)_3]$, $[VO(acac)_3]$

postup dle úlohy 8.9.2. (**dvojnásobné navážky** !) Pro přípravu $Cr(acac)_3$: na 1 syntézu 0,66 g $CrCl_3.6H_2O$, 5 g močoviny a 2 ml acetylacetonu.