

# Präparate im anorg. Lehramtspraktikum 2003/04

Assistent: Ralf Menzel

Praktikant: Bernhard Schnepf

## Präparateheft

mit folgenden Präparaten:

**Kalialaun als Einkristallzüchtung**

Seite 2

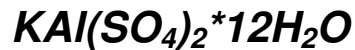
**Wismut(III)-phosphat**

Seite 5

**Tetrapyridinsilber(II)-peroxodisulfat**

Seite 7

## **Kalialaun**



### Vorschrift:

(unter Bezug auf alle angegebenen Quellen)

Es sind 25g Kalialaun in 150 g Wasser zu lösen. (Die Löslichkeit von Kalialaun in 100g Wasser beträgt bei 20°C 11,6g.) Um die Löslichkeit zu erhöhen, erhitzt man etwas und filtriert den noch ungelösten Rest ab, hängt einen Faden oder ein Haar in die Lösung und lässt selbige über Nacht stehen.

Beim Erkalten bilden sich Kristallisationskeime – evtl. auch am Faden. Einen einigermaßen schönen Kristall lässt man am Faden (oder befestigt ihn am Faden), den Rest entfernt man vom Faden.

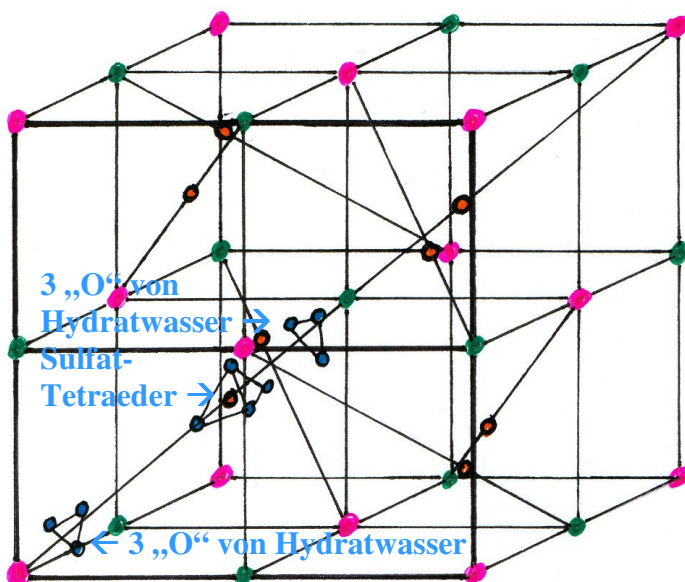
Man filtriert den Feststoff am Boden des Behältnisses, erneut ab und hängt den Impfkristall in die nur noch kalt gesättigte Lösung. Danach wird das ganze abgedeckt und an einen gleichmäßig temperierten Ort gestellt.

Ist der Kristall groß genug, so legt man ihn in Parafinöl, Polyether oder in einen fest verschlossenen trockenen Behälter, damit er nicht zerstört wird.

### Eigenschaften und Bau:

#### a) Struktur

Wie alle Alaune, ist auch der Kalialaun eine Verbindung des Typs  $\text{Me}^I\text{Me}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .



Die Kalium- und Aluminiumatome bilden ein **kubisch flächenzentriertes Gitter**. Die übrigen Atome sind längs der bzw. um die Diagonalachsen zwischen Kalium- und Aluminiumatomen lokalisiert:

Zwischen den beiden Metallatomen befindet sich je ein **Sulfat-Tetraeder** [s. Abb.] (das Schwefelatom ist dabei von vier Sauerstoffatomen tetraedisch umgeben), der mit der Spitze zum zugehörigen Kaliumatom zeigt.

Ebenfalls zwischen den Metallatomen, um die Diagonalachse koordiniert, befinden sich je sechs Sauerstoffatome des **Hydratwassers**, wobei drei in der Nähe des Kalium- und drei

in der Nähe des Aluminiumatoms positioniert sind [s. Abb.]. In der Abbildung ist allerdings der Übersicht halber nur eine Diagonalachse genauer ausgeführt. Stellt man sich die restlichen auch noch so vor, so sieht man, dass die zwölf Formeleinheiten Hydratwasser so aufgeteilt sind, dass je sechs Wassermoleküle das Kalium- bzw. das Aluminiumatom **oktaedrisch** umgeben.

### b) Physikalische und chemische Eigenschaften

Kalialaun kristallisiert in regelmäßigen durchsichtigen bis weißen **Oktaedern** aus, allerdings oft in Kombination mit Würfel und Rhombendodekaeder.

In der Literatur wird eine Dichte von  $1,74\text{g/cm}^3$ , ein Schmelzpunkt von  $92^\circ\text{C}$  und ein Brechungsindex von  $n=1,4593$  angegeben.

Der Kristall verwittert an Luft, kann gasförmiges HCl aufnehmen und ist gut löslich in Wasser. Die Löslichkeit in Wasser ist allerdings stark temperaturabhängig.

Die wässrige Lösung neigt stark zur Übersättigung. In ihr liegen alle Atome bzw. Moleküle frei vor; die wässrige Lösung zeigt die chemischen Reaktionen der Einzelkomponenten.

Es handelt sich also nicht um einen Komplex, sondern um ein **Doppelsalz**.

Im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt Kaliumaluminiumsulfat einen Teil des Hydratwassers ab.

Auf Grund der **blutstillenden** Wirkung, die auf der eiweißfällenden Eigenschaft beruht, wurde Kaliumaluminiumsulfat als Rasierstein verwendet. Kalialaun ist außerdem **fäulnishemmend** und wurde deshalb auch zur Mumifizierung angewandt. Wegen seiner **Dispersionseigenschaft** wird der Kalialaun zur Herstellung von Objektiven benutzt, obwohl er recht weich und empfindlich gegen Temperaturschwankungen ist.

### Anmerkungen zur Gefährlichkeit und Giftigkeit, etc. der verwendeten Stoffe:

(Angaben von FLUKA und MERCK)

**$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$** : WGK 1

S 22: Staub nicht einatmen

S 24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden

### Literatur und Quellen:

Wilke/Bohm; Kristallzüchtung; 2.Auflage; S.896, S.924, S.925; Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main; 1988

Gmelin; Handbuch der anorganischen Chemie; Systemnummer 35; Aluminium; Halbband B; 8.Auflage; S.445-484; Verlag Chemie GmbH Weinheim; 1933

Hollemann-Wiberg; Lehrbuch der anorganischen Chemie; 91.-100. Auflage; S.882; Walter de Gruyter Berlin, New York; 1985

E. Riedel; Anorganische Chemie; 5.Auflage; S.589; Walter de Gruyter Berlin, New York; 2002

<http://www.crystalgrowing.com/recipes/buch/buch.htm>

<http://home.t-online.de/home/michels-rave/>

**Wismut(III)-phosphat**

**BiPO<sub>4</sub>**

Vorschrift und Reaktion:

(nach Brauer)



**15g Wismutnitrat-5-Wasser** und **7g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O** werden in einem größeren Becherglas mit wenig **Wasser** und konzentrierter **Salpetersäure** in Lösung gebracht. Man gibt dann tropfenweise Wasser dazu, bis sich nach einiger Zeit mikroskopisch kleine Kriställchen abscheiden.

Eigenschaften und Bau:

Nach der Vorschrift dargestellte Präparate sind wasserfrei.

Wird von Wasser und verdünnten Säuren nur wenig gelöst und auch von siedendem Wasser nicht hydrolysiert. D 6,32

Kristallisiert wasserfrei **monoklin**:

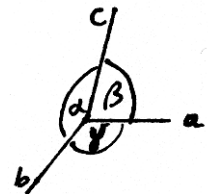
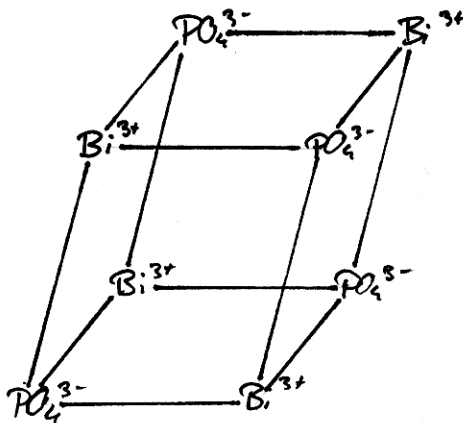
Skizze des Kristallgitters s. linke Abbildung.

Das Strukturprinzip eines monoklinen Gitters ist im allgemeinen:

$$a \neq b \neq c;$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$$

(Der Winkel für  $\beta$  wurde wegen fehlender Angaben in der Literatur in beiden Skizzen einfach willkürlich festgelegt.)



Ansatz für 3g (bei 100% theoretischer Ausbeute) und tatsächlich eingesetzte Mengen und Ausbeute:

	<b>Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O</b>	<b>BiPO<sub>4</sub></b>
In Vorlage:	15g → 0,030923mol (dieses Edukt im Überschuss!)	7g → 0,019545mol (dieses Edukt bestimmt das Produkt)	=> 0,019545mol bei 100% = 5,94g

<b>3g BiPO<sub>4</sub></b> entspricht 9,869987mmol <b>→→</b>	15,615739mmol (gleiches Verhältnis wie in der Vorlage!) <b>→ 7,5747g</b>	9,869987mmol  <b>→ 3,53486g</b>	9,869987mmol  <b>→ 3g</b>
Tatsächlich angesetzt wurden:	<b>7,7782g</b> (etwas Überschuss...)	<b>3,6857g</b>  <b>→ 10,29116mmol</b>	<b>3,0771g</b> wurde erhalten  <b>→ 10,12365mmol</b>

Die **tatsächliche** Ausbeute liegt also in diesem Fall bei **98,37%**.

Anmerkungen zur Gefährlichkeit und Giftigkeit, etc. der verwendeten Stoffe:  
(Angaben von FLUKA und MERCK)

**Wismutnitrat-5-Wasser:**



O



Xi

Brandfördernd  
lichtempfindlich

Reizend

R 8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen

R 36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut

S 17: Von brennbaren Stoffen fernhalten

S 26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

S 36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen

**Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>\*12H<sub>2</sub>O:** WGK1;

keine R- & S-Sätze beim Hersteller aufgeführt

**HNO<sub>3</sub> conc.:**



C

Ätzend

R 35: Verursacht schwere Verätzungen

S 23: Dampf nicht einatmen

S 26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

S 36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtschutz tragen

S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)

Literatur und Quellen:

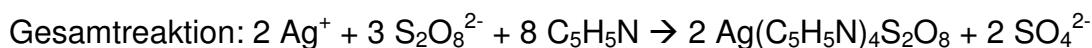
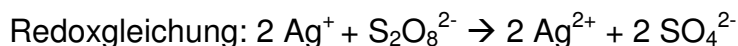
Georg Brauer; Handbuch der Präparativen und Anorganischen Chemie in drei Bänden; 1.Band; 3.Auflage;  
Seite 603; Ferdinand Enke Verlag Stuttgart; 1975

## **Tetrapyridinsilber(II)-peroxodisulfat**



### Vorschrift und Reaktion:

(nach Brauer)



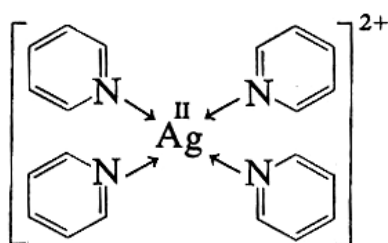
Zu einer Lösung von **7,5g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** in **200ml H<sub>2</sub>O** wird unter lebhaftem Rühren ein Gemisch von **45ml** einer **5%igen AgNO<sub>3</sub>-Lösung** und **5ml** frisch destilliertem **Pyridin** hinzugefügt. Die Reaktionsmischung färbt sich nach einiger Zeit gelborange, und es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag. Die Fällung ist nach 30 min vollständig.

Der Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet.

(Weil P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> aber nicht verfügbar war, wurde über conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.)

### Eigenschaften und Bau:

#### a) Struktur:



Die vier Pyridinliganden besetzen die Ecken eines ebenen Quadrats mit dem Ag<sup>2+</sup>-Ion in der Mitte. Nach Gmelin zeigen die, aus dem ESR-Spektrum berechneten Molekülorbitale stark kovalente Bindungen an. Auch das magnetische Moment zeigt nach Gmelin an, dass das

ungepaarte d-Elektron nicht am Ag<sup>2+</sup>-Ion lokalisiert ist.

#### b) physikalische und chemische Eigenschaften:

Die orangegelbe Verbindung ist in Wasser wenig löslich. Sie hat ein starkes Absorptionsmaximum bei 400nm, die wässrige Lösung absorbiert stark bei 350 bis 400nm. Ein weiteres, erheblich schwächeres Absorptionsmaximum liegt bei 490nm.

Die Verbindung ist paramagnetisch.

In diffusem Licht bleibt die Verbindung unverändert, an feuchter Luft dagegen wird sie innerhalb von 3 Tagen farblos.

Ansatz für 3g (bei 100% theoretischer Ausbeute) und tatsächlich eingesetzte Mengen und Ausbeute:

	<b>AgNO<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N</b>	<b>Ag(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>
Molare Massen	169,8729g/mol	270,3238g/mol (bzw. mit Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : 238,10674g/mol)	79,1014g/mol	616,4008g/mol
In Vorlage:	45ml 5%ig (Dichte = 1,04g/ml) → 2,34g → <b>0,0137750mol</b>	7,5g →  <b>0,0277445mol</b>	5ml (Dichte = 0,98) → 4,9g → <b>0,061945806mol</b>	
Auf 1:1 aus der Reaktionsgleichung, um die mengenbestimmende Substanz zu bestimmen:	:2 → 0,0068875mol => am geringsten vorhanden → bestimmt bei angenommenen 100% Umsatz die Menge des Produkts!	:3 → 0,009248167mol	:8 → 0,007743226mol	Es entstünden dann: <b>0,0137750mol →</b>  <b>8,4909g</b>
<b>3g</b> Ag(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> entsprechen <b>0,004866963mol</b> <b>→ →</b>	Da äquimolar mit Produkt: <b>0,004866963mol</b> Da ich die 1%ige Lösung (Dichte = 1,0g/ml) verwenden sollte: 0,826765g → <b>82,6765ml 1%ige</b>	Aus dem Stoffmengenverhältnis der Vorlage ergibt sich: <b>0,009802646mol</b> → 2,64989g K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , ich bekam im Magazin aber nur <b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b> , davon also dann <b>2,334g</b>	Aus dem Stoffmengenverhältnis der Vorlage ergibt sich: <b>0,021886602mol</b> → 1,731260859g, was mit der Dichte verrechnet ergibt: <b>1,766593ml</b>	s. linke Spalte
Tatsächlich angesetzt wurden dann:	<b>82,6ml</b> → <b>0,004862mol</b>	<b>2,4017g</b>	<b>1,8ml</b>	Erhalten wurden: <b>1,58 g →</b> <b>0,0025633 mol</b>

Die **tatsächliche** Ausbeute liegt in diesem Fall bei **52,72%**.

*(Ein Grund für die relativ niedrige Ausbeute könnte sein, dass der produktbestimmende Faktor „Silbernitratlösung 1%ig“ vielleicht nicht mehr ganz 1%ig, sprich weniger konzentriert war.)*



Anmerkungen zur Gefährlichkeit und Giftigkeit, etc. der verwendeten Stoffe:  
(Angaben von FLUKA und MERCK)

$K_2S_2O_8$ :



Brandfördernd

WGK 1

R 8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen

S 16: Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen

S 17: Von brennbaren Stoffen fernhalten

$AgNO_3$ :



Ätzend

lichtempfindlich; WGK 3

R 34: Verursacht Verätzungen

S 26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

S 36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)

$C_5H_5N$ :



Leichtentzündlich    Gesundheitsschädlich

Flammpunkt 17 °C; WGK 2; Dichte = 0,98

R 11: Leichtentzündlich

R 20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berühren mit der Haut

S 26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

S 28: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)

$P_2O_5$ :



Ätzend

hygroskopisch; WGK 1

R 35: Verursacht schwere Verätzungen

S 22: Staub nicht einatmen

S 26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)

$H_2SO_4$  conc.:



Ätzend

hygroskopisch; WGK 1;

R 35: Verursacht schwere Verätzungen

S 26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

S 30: Niemals Wasser hinzugießen

S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich diese Etikett vorzeigen)

### Literatur und Quellen:

Georg Brauer; Handbuch der Präparativen und Anorganischen Chemie in drei Bänden; 2.Band; 3.Auflage;  
Seite 1010; Ferdinand Enke Verlag Stuttgart; 1978

Gmelin; Handbuch der anorganischen Chemie; 8.Auflage; Silber Teil B7; Systemnummer 61; Springer-  
Verlag Berlin, Heidelberg, New York; 1976

Holleman-Wiberg; Lehrbuch der anorganischen Chemie; 101. Auflage; S.1346-1348; Walter de Gruyter  
Berlin, New York; 1995

Sir Geoffrey Wilkinson; Comprehensive Coordination Chemistry; 5.Band; 1.Auflage; S.840, S.843;  
Pergamon Press Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo,  
Toronto; 1987