

Wprowadzenie

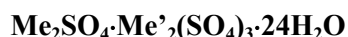
Ałuny to podwójne siarczany(VI) zawierające w swym składzie dwa rodzaje kationów oraz zawsze 12 cząsteczek wody krystalizacyjnej. Jeden z kationów metalu w ałunie ma wartościowość (stopień utlenienia) równą I, np. sól, potas, a drugi ma wartościowość (stopień utlenienia) równą III, np. chrom, glin, żelazo. Wzór ogólny ałunów to:



przy czym Me to metal o wartościowości (stopniu utlenienia) I, zaś Me' to metal o wartościowości (stopniu utlenienia) III.

W naszym przypadku ałun zbudowany jest z kationu potasu (K^+) oraz chromu(III) (Cr^{3+}), stąd jego wzór to $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Nazwa systematyczna tego związku to dodekahydrat siarczanu(VI) chromu(III) i potasu (jony metali wymienia się w kolejności alfabetycznej).

Wzory ałunów można zapisać także w sposób, który podkreśla, że związki te pochodzą od dwóch siarczanów:



w naszym przypadku będzie to $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Podwojona liczba cząsteczek wody wynika z faktu „przemnożenia” poprzedniego wzoru przez 2.

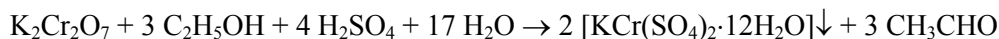
Ałuny mogą być tworzone przez wiele pierwiastków, spośród których:

- funkcję kationu I-wartościowego spełniają jony: Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , a także jon amonowy (NH_4^+),
- funkcję kationu III-wartościowego spełniają jony: Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , V^{3+} .

Mimo tak dużej różnorodności możliwych połączeń ałuny mają wiele cech wspólnych. Przede wszystkim wykazują właściwości **solii podwójnych**, tj. takich połączeń, w których występują niezmiennione jony wchodzące w skład pojedynczych, prostych soli. W sieci krystalicznej ałunu glinowo-potasowego znajdziemy więc zarówno kationy chromu(III) (Cr^{3+}), potasu (K^+), jak i aniony siarczanowe(VI) (SO_4^{2-}). Rozpuszczenie ałunów w wodzie powoduje ich dysocjację i powstają te same jony, które utworzyłyby się w wyniku dysocjacji elektrolitycznej mieszaniny dwóch soli prostych

Po drugie, dla ałunów wspólne jest zjawisko **izomorfizmu** (z gr. *isos* – równy, *morphe* – kształt). Związki te, niezależnie od rodzaju tworzących je jonów mają identyczną budowę sieci krystalicznej (kationy i aniony ułożone są naprzemiennie w wierzchołkach sześcianów połączonych ścianami, czyli tworzą tzw. układ regularny). Pomiedzy jonami znajdują się cząsteczki wody krystalizacyjnej.

Ałun chromowo-potasowy otrzymuje się w wyniku redukcji dichromianu(VI) potasu – pomarańczowego ciała stałego o wzorze $K_2Cr_2O_7$, wykazującego w środowisku kwasowym silne działanie **utleniające**. Wygodnie do tej syntezy jest użyć alkoholu etylowego (C_2H_5OH), który w tej reakcji ulegnie utlenieniu do aldehydu octowego (etanal, CH_3CHO). Z kolei produktem redukcji dichromianu(VI) potasu będzie syntezowany ałun chromowo-potasowy. Równanie zachodzącej reakcji ma postać:



Ałun chromowo-potasowy

W trakcie reakcji pomarańczowy roztwór, który swą barwę zawdzięcza obecności jonów $Cr_2O_7^{2-}$, zmieni kolor na fioletowo-zielony, charakterystyczny dla związków chromu(III). Powstający związek ma postać ciemnofioletowych igieł (patrz: rysunek obok).

Ałun chromowo-potasowy może być syntezowany także z użyciem formaldehydu (aldehydu mrówkowego, metanal, $HCHO$) zamiast aldehydu octowego. Wówczas produktem utlenienia jest kwas mrówkowy (kwas metanowy, $HCOOH$). Inną możliwością jest zredukowanie dichromianu(VI) potasu tlenkiem siarki(IV) (SO_2).

Ałun chromowo-potasowy jest stosowany przede wszystkim jako **garbnik** w procesie garbowania skór, polegającym na ich zabezpieczeniu przed procesami gnilnymi oraz na wzroście odporności termicznej garbowanej skóry. Jony chromu(III) tworzą połączenia kompleksowe z kolagenem zawartym w skórze. Połączenia te powodują stabilizację skóry ze względu na zbliżenie do siebie włókien tego białka.

Roztwór tego związku ten wykazuje ciekawą właściwość – pod wpływem ogrzewania barwa roztworu zmienia się z fioletowej na zieloną. Wynika to z faktu, że w niższej temperaturze jony chromu(III) występują w wodzie nie w postaci Cr^{3+} , ale w formie $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, czyli związku kompleksowego z 6 cząsteczkami wody. Jon heksaakwachromu(III), bo tak brzmi jego nazwa, ma barwę fioletową.

Ogrzanie roztworu ałunu chromowo-potasowego powyżej $50^\circ C$ powoduje, że w jonie $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ cząsteczki wody są zastępowane jonami siarczanowymi(VI) (SO_4^{2-}). Tworzą się złożone połączenia koordynacyjne o charakterze **wielocentrowym**, tzn. zawierające kilka (2 – 3) jonów chromu(III). Niezależnie od struktury, tworzące się siarczanokompleksy mają barwę zieloną.

Literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa 2002, tom II (rozdz. 24.3.6., 31.6.).

Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Napisz równanie reakcji zachodzącej podczas syntezy ałunu chromowo-potasowego i podaj jego nazwę systematyczną.
2. W jaki inny sposób można zsyntezować ałun chromowo-potasowy?
3. Co to są ałuny? Podaj ich możliwe wzory ogólne.
4. Jakie metale mogą wchodzić w skład ałunów?
5. Wyjaśnij, czym są sole podwójne. Podaj przykłady.
6. Na czym polega zjawisko izomorfizmu?
7. Do jakich celów używa się ałunu chromowo-potasowego?
8. Wyjaśnij, dlaczego wodny roztwór ałunu chromowo-potasowego po podgrzaniu zmienia barwę z fioletowej na zieloną. Czy w podobny sposób będzie zachowywał się roztwór siarczanu(VI) chromu(III)? Uzasadnij odpowiedź.

Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

Zadanie 1. Oblicz, jaka objętość stężonego roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu procentowym 98% i gęstości $1,8364 \text{ g/cm}^3$ potrzebna jest do sporządzenia 100 cm^3 roztworu o stężeniu procentowym 15% i gęstości $1,1020 \text{ g/cm}^3$.

Zadanie 2. Oblicz masę dichromianu(VI) potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) potrzebnego do otrzymania ze 100% wydajnością 17 g ałunu chromowo-potasowego ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Wykonanie

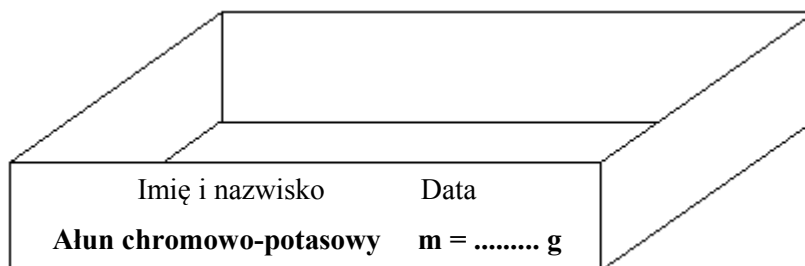
Przygotować 100 cm^3 roztworu kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4) o stężeniu 15% poprzez rozcieńczenie obliczonej w **zadaniu 1.** objętości stężonego kwasu siarkowego(VI) (o stężeniu 98%). Stężony kwas siarkowy(VI) należy ostrożnie wprowadzić do kolby miarowej wypełnionej w minimum połowie wodą destylowaną, wymieszać i pozostawić do ostygnięcia, a następnie dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

Na wadze odważyć obliczoną w **zadaniu 2.** masę dichromianu(VI) potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), odważkę przenieść do zlewki i rozpuścić w 43 cm^3 przygotowanego roztworu kwasu siarkowego(VI). Roztwór należy lekko ogrzać, a następnie powoli wprowadzać do zlewki o pojemności 250 cm^3 zawierającej 5 cm^3 alkoholu etylowego (etanolu, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Po zmieszaniu roztworów pozostawić zlewkę do powolnego ochładzania. Podczas krystalizacji zlewka nie powinna być gwałtownie ruszana.

Po upływie 2 – 3 tygodni odsączyć powstałe kryształy, przemyć je na sączku niewielką ilością zimnej wody destylowanej i pozostawić do wysuszenia.

Suchy produkt przenieść z sączka na zważone szkiełko zegarkowe lub szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność syntezy. Otrzymany związek umieścić w opisanym pudełku (jak na poniższym rysunku) i oddać razem z raportem.



Badanie przemian temperaturowych roztworu ałunu chromowo-potasowego

Do probówki wprowadzić szczyptę otrzymanego ałunu chromowo-potasowego i rozpuścić w około 3 cm³ wody destylowanej. Probówkę z roztworem ogrzewać i obserwować zachodzące zmiany. Następnie pozostawić probówkę do ochłodzenia i sprawdzić, czy powróciła poprzednia barwa.

Powtórzyć doświadczenie, biorąc do reakcji oktadekahydrat siarczanu(VI) chromu(III) (Cr₂(SO₄)₃·18H₂O).

Utylizacja odpadów

1. Niezużyty roztwór kwasu siarkowego(VI) należy rozcieńczyć dużą ilością bieżącej wody i dopiero po rozcieńczeniu można wylać do kanalizacji, spłukując wodą z kranu.
2. Przesącz po przesączeniu ałunu chromowo-potasowego umieścić w pojemniku S.
3. Roztwory ałunu chromowo-potasowego oraz siarczanu(VI) chromu(III) z probówek umieścić w pojemniku S.