

## Protokol č.

Téma: *Príprava podvojných solí*

Úlohy: *Príprava síranu amónneho z amónnych vôd*

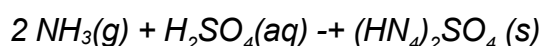
*Príprava podvojných solí*

*Príprava hexahydrátu síranu amónno-železnatého (Mohrova soľ)*

*Príprava dodekahydrátu síranu amónno-železitého (kamenec železito-amonný)*

Cieľ práce:

Síran amónny je biela kryštalická látka veľmi dobre rozpustná vo vode. Pripravuje sa neutralizáciou amoniaku s kyselinou chlorovodíkovou poprípade sírovou za vzniku príslušných solí. Reakciu prípravy môžeme napísať:

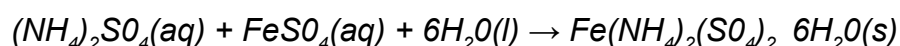


Kamenec pripravujeme:

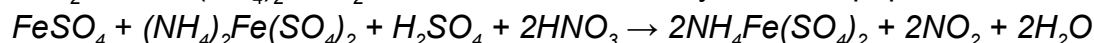
1. jednoduchou kryštalizáciou zložiek
2. redoxnými reakciami

Kamenec železito-amonný pripravíme v laboratóriu oxidáciou zmesi Mohrovej soli a  $\text{FeSO}_4$  kyselinou dusičnou. V prvom kroku pripravíme hexahydrát síranu amónno-železnatého (Mohrova soľ) a následne kamenec železito-amonný.

Hexahydrát síranu amónno-železnatého  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tzv. Mohrova soľ, patrí do skupiny podvojných solí typu schönitov. Vznikajú zmiešaním roztokov síranu železnatého s roztokom síranu alkalického kovu, prípadne síranu amónneho v stechiometrickom pomere. Pripravíme ju na základe reakcie:



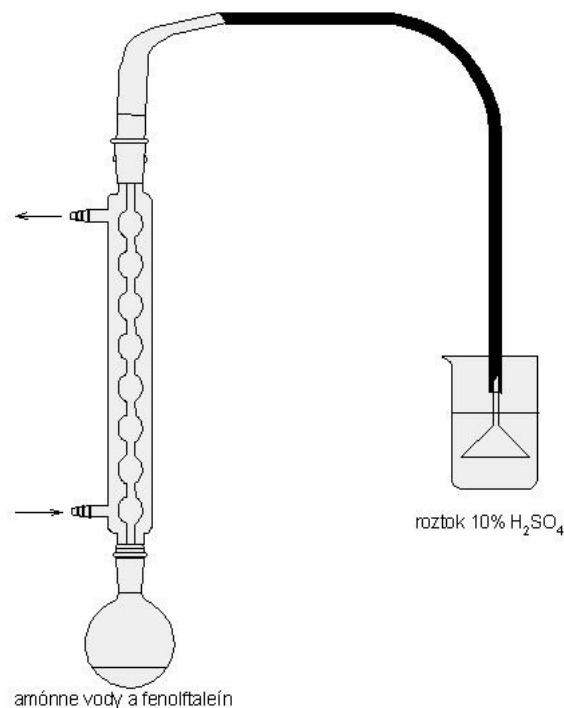
Kamenec železito-amonný patrí do skupiny kamencov, je izomorfný s  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  či  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Síran železitoamonný sa môže pripraviť reakciou:



Z uvedeného vyplýva, že v kryštále kameňa možno stabilizovať i katióny v neobvyklých oxidačných číslach. Napríklad katión  $\text{Co}^{3+}$ , ktorý nie je viazaný v komplexe, vo vodnom roztoku ihneď podlieha redukcii na  $\text{Co}^{2+}$  za uvoľnenia kyslíka z vody. Pritom kamenec kobaltito-cézny je stabilný počas niekoľko hodín.

Tvorbu zmesných kryštálov kamencov možno úspešne využiť na kryštalizáciu kamencov, ktoré kryštalizujú pomaly alebo obtiažne.

## Nákres aparatury:

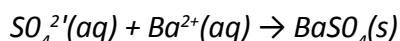


## Postup práce:

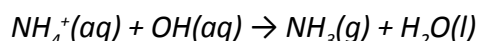
Síran amónny pripravíme destiláciou amónnych vôd, pričom uvoľnený amoniak budeme zachytávať do zriedenej kyseliny sírovej.

1. Najprv si zostavíme aparatúru podľa Obrázku.
2. Na stojan upevníme železný kruh vo vhodnej výške, dáme na ňu azbestovú sieťku a banku so zábrusom o objeme 250 ml s plochým dnom. Banka obsahuje amónne vody (30 ml 25 % amoniaku, 70 ml vody a niekoľko kvapiek roztoku fenolftaleínu), ktoré sme pripravili v digestore. Na varnú banku pripojíme spätný guľčkový chladič, pričom použijeme vodu ako chladiace médium. Úlohou chladiča bude oddelovať vodné pary od pár amoniaku; vodné pary skondenzujú, kým pary amoniaku pomocou alonže, gumenej hadice a malého lievika budú prichádzať do kyseliny sírovej (25 ml zriedenej v pomere 1:1). Túto dáme do malej kadičky o objeme 100 ml. Lievik má byť ponorený do roztoku kyseliny tesne pod hladinou. Kadičku počas reakcie je potrebné chladiť (neutralizačné teplo), preto ju umiestnime do misky s jemne rozdrveným ľadom. Roztopený ľad v priebehu reakcie nahradzujeme novým.
3. Po skontrolovaní aparatury začneme zohrievať obsah banky. V kadičke s kyselinou sa začne vylučovať kryštalický  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , najprv na povrchu lievika a potom v celom objeme roztoku. Koniec destilácie nám indikuje odfarbenie amónnych vôd. Vtedy prerušíme ohrev a aparatúru necháme vychladnúť. Vylúčený síran amónny odsajeme, premyjeme malým množstvom studenej vody, aby sme vymyli zvyšky kyseliny a vysušíme pri  $105^\circ\text{C}$  v sušiarňi na hodinovom sklíčku bez papiera. Nakoniec produkt zväžíme.
4. Jednotlivé zložky pripraveného síranu amónneho môžeme dokázať nasledovnými pokusmi. V 2 ml vody v skúmavke rozpustíme trochu produktu. Pridáme roztok

chloridu alebo dusičnanu barnatého. V prítomnosti síranových aniónov vznikne biely zrákal alebo zrazenina síranu barnatého:



Prítomnosť amónnych katiónov môžeme dokázať pomocou amoniaku, ktorý sa uvoľní pôsobením silnej zásady na amónne soli. Uvoľnený amoniak dokážeme pomocou Nesslerovho činidla (alkalický roztok tetrajodoortuňanu draselného). V 2ml vody v skúmavke rozpustíme trochu produktu. Pridáme roztok zásady, napr. KOH a potom Nesslerovo činidlo. V prítomnosti amoniaku pozorujeme vznik oranžovohnedeho zrákalu alebo zrazeniny:



#### príprava Mohrovej soli:

Vypočítame a odvážíme potrebné množstvá  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  na prípravu 10g Mohrovej soli. Postupne ich rozpustíme v kadičke v takom objeme vody, aby vznikol nasýtený roztok produktu pri 60°C. Pri výpočte uvažujeme aj množstvo vody, ktoré vznikne v priebehu reakcie. Roztok okyslímé niekoľkými kvapkami  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pomocou ktorej potlačíme hydrolýzu. Teplý roztok prefiltrujeme a necháme vychladnúť v kryštalizačnej miske. Vylúčené zelené kryštáliky odsajeme, vysušíme medzi filtračnými papiermi, odvážíme a vypočítame výťažnosť. Rozpustnosť Mohrovej soli:  $s(50^\circ\text{C}) = 65\text{g Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v 100g vody

#### Vlastnosti

Mohrova soľ tvorí zelenomodré kryštáliky jednoklonnej sústavy, ktoré sú na vzduchu stále. Mohrova soľ sa využíva v analytickej, pretože železnatý katión je v nej reaktívne stály voči oxidácii vzdušným kyslíkom, v tuhom stave je zložená z iónov  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ . Vo vodnom roztoku je prakticky úplne ionizovaná na svoje iónové zložky. Pri teplote 100°C sa z Mohrovej soli uvoľňuje voda a pri 170°C amoniak.

#### Príprava dodekahydrátu síranu amónno-železitého

Do Erlenmeyerovej banky vnesieme navážku 10g jemnej práškovej Mohrovej soli a za zahrievania ju rozpustíme v 29,32 ml 10% kyseliny sírovej. Pridáme 7,088g zelenej skalice a za varu ju rozpustíme. Do roztoku ochladeného asi na 60°C pridáme v jednej dávke 2,22 ml konc.  $\text{HNO}_3$ .

Roztok zahrievame v digestore na vodnom kúpeli do ukončenia vývoja oxidu dusíka a úplnej oxidácii  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ , čo testujeme nasledovne: tyčinkou preniesieme kvapku reakčnej zmesi do malej skúmavky alebo na hodinové sklíčko a pridáme k nej kvapku vodného roztoku  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ktorý je citlivým činidlom na  $\text{Fe}^{2+}$ . Ak sú prítomné nezreagované ióny  $\text{Fe}^{2+}$ , vznikne modrá zrazenina. V tom prípade do reakčnej zmesi pridáme ďalšiu koncentrovanú  $\text{HNO}_3$  a pokračujeme v oxidácii. Ak už nie sú prítomné  $\text{Fe}^{2+}$  ióny, vzniká pri skúške len hnedý roztok. Pripravený roztok necháme voľne kryštalizovať do nasledujúceho cvičenia. Vzniknuté kryštály prefiltrujeme a vypočítame výťažnosť.

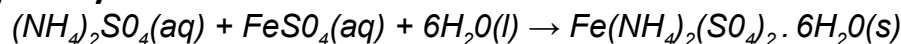
#### **Namerané hodnoty:**

hmotnosť pripraveného  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 10,980 \text{ g}$

hmotnosť pripraveného  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4,86 \text{ g}$

hmotnosť pripraveného  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} : m = 7,833 \text{ g}$

### Výpočet výsledných hodnôt:



$$\xi_1 = \frac{m}{M \cdot \nu} = \frac{10 \text{ g}}{392,1394 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1} = 0,0255 \text{ mol}$$

$$m((NH_4)_2SO_4) = \xi \cdot \nu \cdot M = 3,369 \text{ g}$$

$$m(FeSO_4) = \xi \cdot \nu \cdot M = 151,913 \cdot 0,0255 = 3,873 \text{ g}$$

$$m(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = \frac{m(FeSO_4)}{M(FeSO_4)} = 7,088 \text{ g}$$

$$m((NH_4)_2SO_4) = \xi \cdot \nu \cdot M = 3,369 \text{ g}$$

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 = m_3 \cdot w_3$$

$$m_1 \cdot w_1 = m_3 \cdot w_3 \Rightarrow m_3 = \frac{m_1 \cdot w_1}{w_3}$$

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot w_1}{w_3} - m_1 = 8,388 \text{ g} = 8,4 \text{ ml } H_2O \quad (\text{vid poznámku})$$

$$\rho(25\% NH_3) = 0,9100 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad V = 30 \text{ cm}^3$$

$$m(25\% NH_3) = 0,9100 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 30 \text{ cm}^3 = 27,3 \text{ g}$$

$$m(100\% NH_3) = 27,3 \text{ g} \cdot 0,25 = 6,825 \text{ g}$$

$$\xi = \frac{m}{M \cdot \nu} = \frac{6,825 \text{ g}}{17,031 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2} = 0,2003 \text{ mol}$$

$$m((NH_4)_2SO_4) = \xi \cdot \nu \cdot M = 26,467 \text{ g}$$

$$m(NH_4Fe(SO_4)_2) = \xi \cdot \nu \cdot M = 0,0255 \text{ mol} \cdot 2 \cdot 266,0159 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 13,566 \text{ g}$$

Relatívna výťažosť:

$$RV((NH_4)_2SO_4) = \frac{10,980 \text{ g}}{26,467 \text{ g}} = 0,4148 = 41,48\%$$

$$RV(\text{Mohr. sol}) = \frac{4,86 \text{ g}}{10 \text{ g}} = 0,486 = 48,6\%$$

$$RV(NH_4Fe(SO_4)_2) = \frac{7,833 \text{ g}}{13,566 \text{ g}} = 0,5774 = 57,74\%$$

poznámka

$$m_1 = m(\text{Mohr. sol}(s))$$

$$m_2 = m(H_2O)$$

$$m_3 = m(\text{Mohr. sol}(aq))$$

$$w_1 = \frac{M(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2)}{M(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)} = 0,7243$$

$$w_2 = 0$$

$$w_3 = \frac{65 \text{ g}}{65 \text{ g} + 100 \text{ g}} = 0,3939$$

**Záver:** Pripravili sme síran amónny z amónnych vôd, ktorého výťažnosť bola 41,48%.

Pripravili sme hexahydrát síranu amónno železitého, ktorého výťažnosť bola 48,6%. Pripravili sme dodekahydrát síranu amónno železitého, ktorého výťažnosť bola 57,74%. K stratám výsledných produktov došlo hlavne pri čistiacich a deliacich operáciách.