

Wprowadzenie

Heksahydrat siarczanu(VI) amonu i niklu(II) to sześciowodna **sól podwójna**, czyli zawierająca dwa rodzaje kationów: jednowartościowy kation amonowy (NH_4^+) oraz dwuwartościowy kation niklu(II) (Ni^{2+}), zaś anionem w tej soli jest jon siarczanowy(VI) (SO_4^{2-}). Wzór tego związku można zapisać dwojako: bądź jako $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bądź, w celu podkreślenia, że związek zawiera dwa siarczany(VI), jako $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Oba zapisy są równoważne.

Heksahydrat siarczanu(VI) amonu i niklu(II) otrzymamy na drodze dwuetapowej syntezy. Pierwszym etapem będzie rozтворzenie węglanu niklu(II) w roztworze kwasu siarkowego(VI). Produktem tej reakcji jest rozpuszczalna sól niklu – siarczan(VI) niklu(II) (NiSO_4) – oraz, co typowe dla roztwarzania węglanów w kwasach, tlenek węgla(IV) (CO_2) i woda:



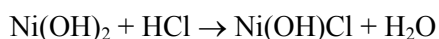
W formie jonowej równanie reakcji ma postać:



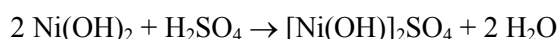
Objawem tej reakcji będzie rozтворzenie trudno rozpuszczalnego w wodzie ciała stałego, utworzenie pęcherzyków bezbarwnego gazu (powodującego pienie roztworu) i powstanie roztworu o barwie zielonej^[1].

Komplikacją w zapisie tego procesu jest fakt, iż dostępny handlowo węglan niklu(II) jest zhydrolizowany i występuje w postaci **hydroksosoli**. Związki tego typu zawierają niezobojętnione grupami pochodzącymi od kwasu jony wodorotlenkowe, czyli hydroksylowe (OH^-). Mogą być tworzone przez te wodorotlenki, które mają więcej niż jedną grupę OH.

Przykładem jest wodorotlenek niklu(II) ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), który ma 2 grupy OH. Jeżeli w wyniku reakcji z kwasem (np. solnym, HCl) zostanie użyty **niedomiar** kwasu, to wodorotlenek nie zostanie całkowicie zobojętniony i powstanie sól o wzorze $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$, czyli chlorek hydroksoniklu(II):



W analogiczny sposób przebiega reakcja wodorotlenku niklu(II) z niedomiarem kwasu siarkowego(VI) – powstaje siarczan(VI) hydroksoniklu(II) o wzorze $[\text{Ni}(\text{OH})]_2\text{SO}_4$:



Węglan hydroksoniklu(II) o niebieskozielonej barwie, który będzie substratem do niniejszej syntezy, jest często zwany zasadowym węglanem niklu(II) właśnie ze względu na obecność jonów OH^- w strukturze tej hydroksosoli: $[\text{Ni}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$. Wzór ten zapisuje się częściej następująco:

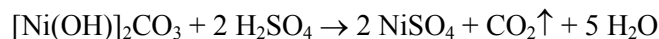
^[1] Barwa ta jest wynikiem obecności w wodzie jonów heksaakwaniklu(II) o wzorze $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3$. Sól występuje w postaci dwuwodnej (dihydratu), stąd poprawnie jest napisać $[\text{Ni}(\text{OH})]_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Równanie reakcji uwzględniające zastosowanie zasadowego węglanu niklu(II) ma postać:



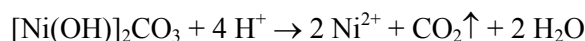
lub



a w formie jonowej:

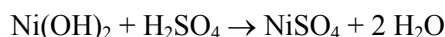


lub

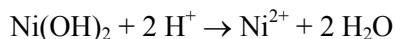


Zauważmy, że w równaniu cząsteczkowym reakcji powstaje 5 cząsteczek wody. Wynika to stąd, że:

- 1 cząsteczka H_2O wynika z reakcji węglanu z kwasem siarkowym(VI) (porównaj z równaniem reakcji zapisanym na początku sekcji „Wprowadzenie”),
- 2 cząsteczki H_2O są produktem zobojętnienia wodorotlenku niklu(II), wchodzącego w skład zasadowego węglanu niklu(II):

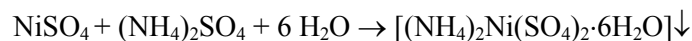


a jonowo:



- 2 cząsteczki wody pochodzą wprost ze struktury krystalicznej (**woda krystalizacyjna**) i przechodzą niezmiennie w trakcie reakcji.

Drugim etapem syntezy jest zmieszanie powstałego roztworu siarczanu(VI) niklu(II) z roztworem siarczanu(VI) amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Przemiana, którą przeprowadza się na gorąco, nie powinna dać żadnych zmian w wyglądzie roztworu. Dopiero po ochłodzeniu wytrącają się kryształy produktu – sześciowodnego siarczanu(VI) amonu i niklu(II):



Warunkiem powstania dużych, rozwiniętych kryształów jest odpowiednio powolne ochładzanie roztworu połączone z naturalnym odparowywaniem rozpuszczalnika (wody). Powoduje to, że w roztworze powstaje lokalnie niewiele miejsc przesylenia (czyli niestabilnych fragmentów roztworu, w których stężenie siarczanu(VI) amonu i niklu(II) jest większe niż jego rozpuszczalność). Dzięki temu tworzy się mniej **zarodków krystalizacji** (małych kryształów $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i powstaje mniej kryształów, jednak o większych rozmiarach i o bardziej regularnym kształcie.

Z kolei zbyt szybkie ochładzanie spowodowałoby utworzenie większej ilości przesyceń, co skutkowałoby powstaniem wielu zarodków krystalizacji (nukleacji). Tworzą się wówczas małe kryształy o słabo rozwiniętym kształcie.

Wpływ na powstawanie kryształów mają również wstrząsy mechaniczne. Nagłe poruszenie naczyniem, w którym powstają kryształy, spowodowałoby spadek stabilności roztworu i raptowne wytrącenie nadmiaru siarczanu(VI) amonu i niklu(II). Powstałoby wówczas – podobnie jak w przypadku szybkiego schładzania – wiele drobnych i nieregularnych kryształów.

Sole o wzorze ogólnym



bądź zapisanym w analogiczny sposób:



należą do grupy połączeń chemicznych zwanych **solami Tuttona** albo **schönitami**. We wzorze tym Me oznacza kation o wartościowości (stopniu utlenienia) I, zaś Me' to kation o wartościowości (stopniu utlenienia) II. Połączenia te mogą być tworzone przez wiele jonów, a wśród nich:

- rolę kationu I-wartościowego mogą pełnić: K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ oraz kation amonowy (NH_4^+); ze względu na zbyt mały promień nie mogą być to natomiast Li^+ oraz Na^+ ,
- rolę kationu II-wartościowego mogą pełnić: Mg^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} .

Możliwe jest również zastąpienie anionów siarczanowych(VI) (SO_4^{2-}) anionami:

- selenianowymi(VI) (SeO_4^{2-}),
- chromianowymi(VI) (CrO_4^{2-}),
- tetrafluoroberylanowymi (BeF_4^{2-}),
- fluoroortofosforanowymi(V) (PO_3F^{2-}).

W postaci stałej oraz w roztworze jon metalu II-wartościowego występuje w formie heksaakwakompleksu: $[\text{Me}'(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Sześć cząsteczek wody występujących we wzorze ogólnym soli Tuttona to ligandowe cząsteczki H_2O , trwale związane z kationem o ładunku 2+.

Sole Tuttona są ważne ze względów historycznych. Ich nazwa pochodzi od nazwiska angielskiego chemika Alfreda E. H. Tuttona, żyjącego na przełomie XIX i XX wieku. Otrzymał on szereg wymienionych soli w postaci preparatów o wysokiej czystości. Znalazły one zastosowanie jako wiarygodne reagenty (o niskim stopniu zanieczyszczenia), a także jako wzorce analityczne poszczególnych metali II-wartościowych.

Sole Tuttona wykazują zjawisko **izomorfizmu** (z gr. *isos* – równy, *morphe* – kształt), polegające na tym, że mimo różnic w składzie tych związków, mają one zawsze taką samą postać krystaliczną – tworzą jednoskośne sieci jonowe, z ułożonymi na przemian anionami i kationami (jony

znajdują się w wierzchołkach graniastosłupów pochyłych o podstawach prostokątów, połączonych ścianami).

Inna nazwa tych soli podwójnych – **schönity** – pochodzi od występującego naturalnie minerału należącego do szeregu tych połączeń. Jest to schönit o wzorze $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Oprócz zastosowań jako wzorzec, heksahydrat siarczanu(VI) amonu i niklu(II) jest używany w procesach elektrochemicznego powlekania powierzchni metali warstwą niklu (jest to tzw. **niklowanie**). Proces ten polega na rozpuszczeniu $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ w wodzie, a następnie przepuszczenie przez otrzymany roztwór prądu z zastosowaniem powlekaną powierzchnię jako elektrody ujemnej (katody). Jony niklu(II) (Ni^{2+}) ulegają redukcji do metalicznego niklu (Ni) i osadzają się na naładowanej ujemnie powierzchni metalu.

Proces niklowania (wykonywany głównie dla stali) ma na celu zwiększenie odporności na korozję, polepszenie właściwości mechanicznych oraz poprawę wyglądu powierzchni.

Literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa 2002, tom II (rozdz. 33.19.).
2. A. Cygański, *Chemiczne metody analizy ilościowej*, wyd. WNT, Warszawa 1999 (rozdz. 3.1.1.).

Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Napisz w formie cząsteczkowej i jonowej równania reakcji zachodzących w trakcie syntezy heksahydratu siarczanu(VI) amonu i niklu(II).
2. Wyjaśnij pojęcie: hydroksosól. Podaj przykłady hydroksosoli wraz z równaniami reakcji, w których one powstają.
3. Opisz mechanizm powstawania osadu. Wyjaśnij, jak na ten proces wpływają:
 - a. zbyt szybkie ochładzanie roztworu,
 - b. wstrząsy mechaniczne.
4. Omów budowę grupy związków zwanych solami Tuttona. Zwróć uwagę na różnice w składzie oraz na zjawisko izomorfizmu.
5. Jak inaczej nazywa się sole Tuttona i skąd pochodzi ta nazwa?
6. Na czym polega i w jakim celu prowadzi się proces niklowania?
7. Omów zastosowania heksahydratu siarczanu(VI) amonu i niklu(II).
8. Jakie znasz przyczyny zanieczyszczenia osadów? Omów sposoby ich powstawania.

Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

- Zadanie 1.** Oblicz, jaka objętość stężonego roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu procentowym 98% i gęstości $1,8361 \text{ g/cm}^3$ jest potrzebna do sporządzenia 100 cm^3 roztworu o stężeniu procentowym 16% i gęstości $1,1094 \text{ g/cm}^3$.
- Zadanie 2.** Oblicz masę siarczanu(VI) amonu $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ potrzebnego do reakcji z 5 g zasadowego węglanu niklu(II) $(\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, w której utworzy się heksahydrat siarczanu(VI) amonu i niklu(II) $((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.
- Zadanie 3.** Oblicz teoretyczną masę heksahydratu siarczanu(VI) amonu i niklu(II) $((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, który powstanie w wyniku reakcji 5 g zasadowego węglanu niklu(II) $(\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ z odpowiednią ilością kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4) i siarczanu(VI) amonu $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$.

Wykonanie

Na wadze odważyć 5 g zasadowego węglanu niklu(II) $(\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, odważkę przenieść do zlewki o pojemności minimum 250 cm^3 i dodać 100 cm^3 wody destylowanej. Ogrzewać zawartość zlewki nad płomieniem palnika, często mieszając zawiesinę.

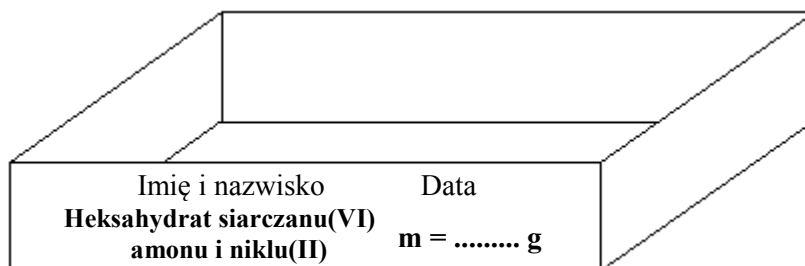
Przygotować 100 cm^3 roztworu kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4) o stężeniu 16% (patrz: **zadanie 1.**). W tym celu odpowiednią objętość stężonego roztworu kwasu siarkowego(VI) przenieść do wypełnionej do połowy wodą destylowaną kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 . Zawartość wymieszać, poczekać na ostygnięcie rozgrzanego roztworu i dopiero wówczas uzupełnić wodą destylowaną do kreski i starannie wymieszać.

Następnie do zlewki zawierającej zasadowy węglan niklu(II) dodawać ostrożnie, małymi porcjami, przygotowany roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 16%. Dodawanie kwasu kontynuować aż do rozтворzenia osadu (przestają wtedy wydzielać się pęcherzyki gazu).

Odważyć na wadze odpowiednią porcję siarczanu(VI) amonu $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ (patrz: **zadanie 2.**), odważkę przenieść do zlewki i rozpuścić w około 40 cm^3 wody destylowanej. Roztwór w zlewce ogrzać, a następnie dodawać kroplami do zlewki zawierającej ogrzany roztwór soli niklu(II). Po dodaniu całego roztworu siarczanu(VI) amonu zawartość zlewki ogrzewać jeszcze przez chwilę, a następnie szybko przesączyć przez sączek fałdowany i pozostawić do powolnego ochłodzenia.

Po upływie około tygodnia zdekantować ciecz z nad powstałych kryształów, przemyć niewielką ilością wody destylowanej i odsączyć. Pozostawić do wysuszenia na powietrzu.

Suchy produkt przenieść z saszka na zważone szkiełko zegarkowe lub szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność syntezy w oparciu o wynik obliczeń z **zadania 3**. Otrzymany związek umieścić w opisanym pudełku (jak na poniższym rysunku) i oddać razem z raportem.



Utylizacja odpadów

1. Niezużyty roztwór kwasu siarkowego(VI) należy obficie rozcieńczyć bieżącą wodą i dopiero wówczas można wprowadzić do kanalizacji, spłukując wodą z kranu.
2. Roztwór zdekantowany z nadkryształów heksahydratu siarczanu(VI) amonu i niklu(II), resztki cieczy przemywającej i przesącz umieścić w pojemniku S.