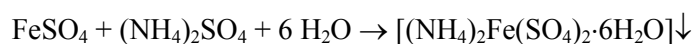


## 3 D Sól Mohra

### Wprowadzenie

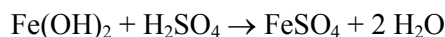
Sól Mohra to zwyczajowa nazwa heksahydratu siarczanu(VI) amonu i żelaza(II) o wzorze  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , czyli sześciowodnej **soli podwójnej** zbudowanej z dwóch rodzajów kationów: amonowego ( $\text{NH}_4^+$ ) i kationu żelaza(II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ), oraz anionu siarczanowego(VI) ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Wzór tego związku można zapisać także jako  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  celem podkreślenia, że zawiera on w istocie zawiera dwa siarczany(VI). Oba przytoczone zapisy są równoważne.

Heksahydrat siarczanu(VI) amonu i żelaza(II) otrzymuje się w wyniku zmieszania ze sobą roztworów: jasnozielonego siarczanu(VI) żelaza(II) ( $\text{FeSO}_4$ ) i bezbarwnego siarczanu(VI) amonu ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). W pierwszej chwili nie zachodzą zauważalne zmiany, dopiero po około tygodniu powstają jasnozielone kryształy. Równanie zachodzącej reakcji ma postać:

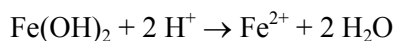


W syntezie korzysta się z zakwaszonego roztworu siarczanu(VI) żelaza(II) ( $\text{FeSO}_4$ ). Konieczność zakwaszenia wynika z dwóch powodów:

- rozpuszczony w wodzie siarczan(VI) żelaza(II) **hydrolizuje** z utworzeniem wodorotlenku żelaza(II), a dodatek kwasu siarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) powoduje rozтворzenie tego osadu i ponowne powstanie siarczanu(VI) żelaza(II):



a w formie jonowej:



- sole żelaza(II) mają naturalną tendencję do utleniania się tlenem z powietrza w środowisku zasadowym i obojętnym do soli żelaza(III), zaś w środowisku odpowiednio kwasowym utlenianie nie zachodzi.

Na poniższym zdjęciu przedstawiono sproszkowany preparat soli Mohra.



Sól Mohra

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

Z kolei zbyt szybkie ochładzanie spowodowałoby utworzenie większej ilości przesyceń, co skutkowało 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 soli Mohra. Powstałyby 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:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  oraz kation amonowy ( $\text{NH}_4^+$ ); ze względu na zbyt mały promień nie mogą być to natomiast  $\text{Li}^+$  oraz  $\text{Na}^+$ ,
- rolę kationu II-wartościowego mogą pełnić:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ .

Możliwe jest również zastąpienie anionów siarczanowych(VI) ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) anionami:

- selenianowymi(VI) ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ),
- chromianowymi(VI) ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ),
- tetrafluoroberylanowymi ( $\text{BeF}_4^{2-}$ ),
- fluoroortofosforanowymi(V) ( $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ ).

W postaci stałej oraz w roztworze jon metalu II-wartościowego występuje w formie heksaakwakompleksu:  $[\text{Me}'(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  <sup>[1]</sup>. Sześć cząsteczek wody występujących we wzorze ogólnym soli Tuttona to ligandowe cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$ , trwale związane z kationem o ładunku 2+.

<sup>[1]</sup> To właśnie od jonu  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  pochodzi zabarwienie tak stałej soli Mohra, jak i jej wodnego roztworu.

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.

W szczególności, sól Mohra jest najtrwalszą postacią żelaza(II) w formie soli nieorganicznej (najtrudniej ulega utlenianiu tlenem z powietrza). Tę trwałość tłumaczy się obecnością jonów  $\text{NH}_4^+$ , które wskutek hydrolizy powodują wzrost kwasowości roztworu.

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  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### Literatura

1. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa 2002, tom II (rozdz. 33.11.).
2. A. Cygański, *Chemiczne metody analizy ilościowej*, wyd. WNT, Warszawa 1999 (rozdz. 3.1.1.).

### Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Proszę znaleźć błąd (tzw. *literówkę*) w opracowaniu podanym w punkcie 1. w części „Literatura”.
2. Napisz równanie reakcji zachodzącej podczas syntezy soli Mohra.
3. W jakim celu zakwasza się roztwór siarczanu(VI) żelaza(II), używany jako substrat w niniejszej syntezie?
4. Opisz mechanizm powstawania osadu. Wyjaśnij, jak na ten proces wpływają:
  - a. zbyt szybkie ochładzanie roztworu,
  - b. wstrząsy mechaniczne.
5. Omów budowę grupy związków zwanych solami Tuttona. Zwróć uwagę na różnice w składzie oraz na zjawisko izomorfizmu.
6. Jak inaczej nazywa się sole Tuttona i skąd pochodzi ta nazwa?
7. Dlaczego sól Mohra jest najtrwalszą formą żelaza(II) (wyłączając połączenia kompleksowe)?
8. Jakie znasz przyczyny zanieczyszczenia osadów? Omów sposoby ich powstawania.

**Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia**

- Zadanie 1.** Oblicz objętość stężonego roztworu kwasu siarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o stężeniu procentowym 98% i gęstości  $1,8361 \text{ g/cm}^3$  potrzebną do sporządzenia  $50 \text{ cm}^3$  roztworu o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$ .
- Zadanie 2.** Oblicz masę siarczanu(VI) amonu ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), który przereaguje z 5 g heptahydratu siarczanu(VI) żelaza(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) tworząc heksahydrat siarczanu(VI) amonu i żelaza(II) ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
- Zadanie 3.** Oblicz teoretyczną masę soli Mohra ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), która powstanie w wyniku reakcji 5 g heptahydratu siarczanu(VI) żelaza(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) z odpowiednią ilością siarczanu(VI) amonu ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).

**Wykonanie**

Przygotować  $50 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$ . W tym celu obliczoną w **zadaniu 1.** objętość stężonego kwasu siarkowego(VI) przenieść do wypełnionej w połowie wodą destylowaną kolby miarowej o pojemności  $50 \text{ cm}^3$ . Roztwór wymieszać, pozostawić do ochłodzenia i dopiero wówczas dopełnić do kreski wodą destylowaną i dokładnie wymieszać.

Na wadze odważyć 5 g heptahydratu siarczanu(VI) żelaza(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), odważkę przenieść do zlewki o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  i rozpuścić w możliwie najmniejszej ilości wody destylowanej z dodatkiem  $1 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$ .

Odważyć odpowiednią masę siarczanu(VI) amonu (patrz: **zadanie 2.**), odważkę przenieść do zlewki i rozpuścić w możliwie najmniejszej ilości wody destylowanej.

Po rozpuszczeniu obu soli, przesączyć roztwory przez sączi karbowane, a następnie zlać oba przesącze do zlewki, zakwasić  $3 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$  i pozostawić do krystalizacji.

Po upływie około tygodnia zdekantować roztwór z nad otrzymanych kryształów, przemyć niewielką ilością zimnej wody destylowanej, odsączyć i pozostawić do wysuszenia.

Suchy produkt przenieść z sączi 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.

Imię i nazwisko	Data
<b>Sól Mohra</b>	<b>m = ..... g</b>

### Utylizacja odpadów

1. Niezużyty roztwór kwasu siarkowego(VI) należy rozcieńczyć bieżącą wodą i dopiero wówczas można wprowadzić do kanalizacji, spłukując wodą z kranu.
2. Zdekantowany roztwór z nadkryształami soli Mohra, resztki cieczy przemywającej oraz przesącz umieścić w pojemniku S.