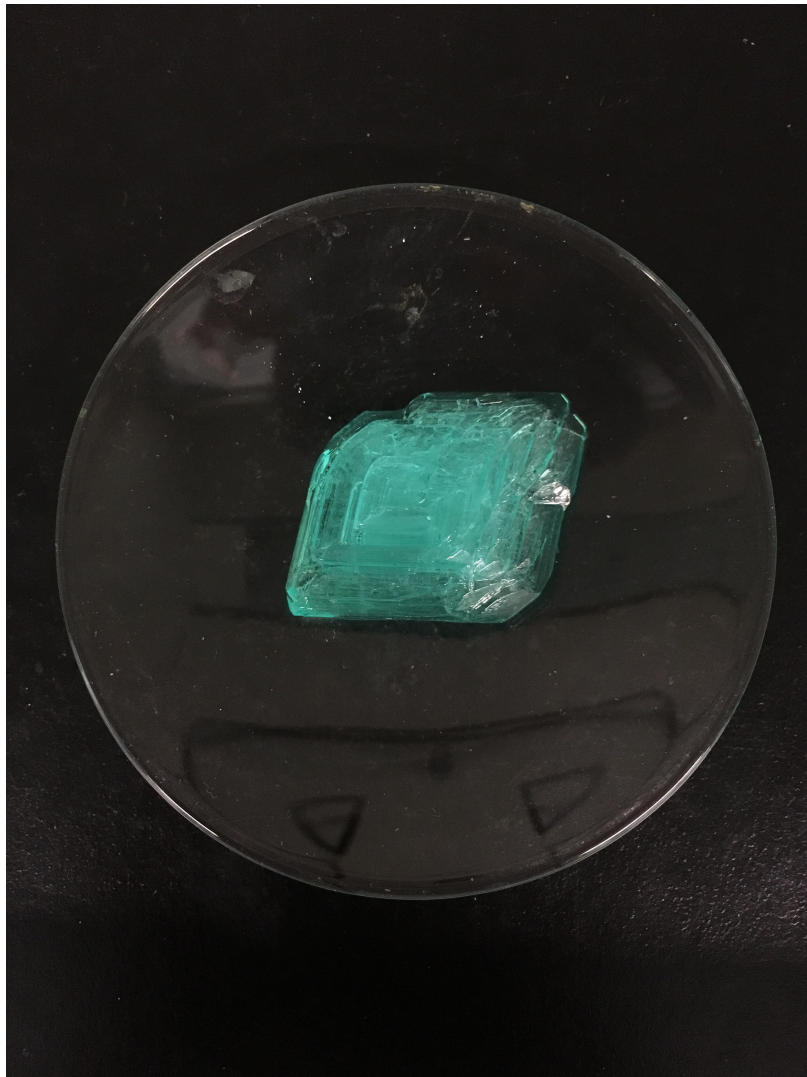


Fe-1
Jern(II)sulfatheptahydrat
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Vegard G. Jervell
Plass 35-B
vegard.g.j@icloud.com

Oktober 2018



Sammendrag

I dette forsøket ble det fremstilt flere krystaller av jernsulfatheptahydrat ved oppløsning av jern i svovelsyre, etterfulgt av inndamping av den resulterende løsningen. Krystallene var rene og veide mellom 8,08 og 10,43 g.

1 Innledning

Jernsulfatheptahydrat er en monoklin krystall som fremstilles industrielt ved oppløsning av hematit eller magnetitt i svovelsyre, etterfulgt av utkrystallisering^[1]. Det er også kjent som jernvitrol og har hatt en rekke anvendelser gjennom historien. Noen av disse anvendelsene er: Konservering av treverk, som ugressmiddel og til desinfeksjon og deodorisering av avfallsstoffer^[2].

Forbindelsen har en løselighet på 29,5 g per 100 g H₂O ved 25 °C, en tetthet på 1,9 g mL⁻¹, en molar masse på 278,02 g mol⁻¹ og dekomponerer ved 64 °C^[3].

2 Teori

For at en krystall skal dannes ved utfelling må det først dannes en løsning med en viss grad av overmetning. Deretter må det fremprovoseres en nukleering, enten ved å introdusere et miljø som forårsaker heterogen nukleering, eller ved tilstrekkelig overmetning/underkjøling som fører til homogen nukleering. Nukleeringen er etterfulgt av krystallvekst. For at den resulterende krystallen skal ha høy grad av monokrystalinitet må hastigheten i denne fasen kontrolleres.

2.1 Metningsgrad

I en mettet løsning er det likevekt mellom en forbindelse i fast form og i løsning. I en undermettet løsning er konsentrasjonen av forbindelsen i løsning lavere, og eventuelt fast stoff vil løses frem til likevekt er oppnådd. I en overmettet løsning er konsentrasjonen av forbindelsen i løsningen høyere enn ved likevekt og det vil skje utfelling inntill likevekt er oppnådd, dette krever imidlertid en viss aktiveringsenergi. En løsning kan derfor være overmettet uten at det skjer en utfelling.

Metningspunktet, altså likevektspunktet, er temperaturavhengig og typisk forskjøvet mot høy løselighet ved høye temperaturer. En løsning kan altså gå fra å være under mettet til overmettet både ved at løsningsens temperatur endres, og ved at konsentrasjonen til ionene endres (typisk ved tilsats av løsningsmiddel eller inndamping av løsningen).

2.2 Nukleering

Nukleering er det første trinnet i dannelsen av en krystall. Dette er prosessen hvor de første ionene fester seg sammen på en måte som danner grunnlag for krystallvekst. Nukleering kan skje enten homogent eller heterogent.

Heterogen nukleering er den vanligste nukleeringsprosessen. Den avhenger av et allerede eksisterende nukleeringssenter, en ripe i beholderveggen, en støvpartikkel, en frøkrystall eller andre overflater som kan senke aktiveringsenergien til nukleeringen. Denne typen nukleering krever ikke veldig høy grad av overmetning.

Homogen nukleering er en prosess hvor krystaller spontant dannes i løsningen. Dette skjer hyppigere ved høyere grad av overmetning og kan skje i stort omfang dersom metningsgraden til løsningen endres fort fra undermettet til svært overmettet, enten ved rask nedkjøling eller inndamping^[4].

2.3 Krystallvekst

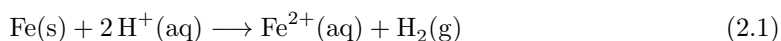
Krystallvekst er prosessen som skjer etter nukleering, og går ut på at ioner fra løsningen felles ut på den eksisterende krystallen. Dersom dette skjer sakte nok vil det dannes en monokrystall. Dersom metningsgraden i løsningen er for høy vil det skje sekundærnukleeringer på ujevnheter i krystalloverflaten som fører til en polykrystall^[5].

2.4 Red-oks reaksjoner

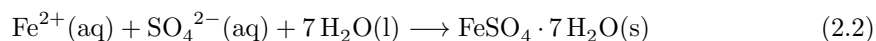
I en red-oks reaksjon er det et stoff som reduseres og et stoff som oksideres. Et eksempel på en redoksreaksjon er oppløsning av jern i syre ved at jern oksideres til jernioner, og hydrogenioner reduseres til hydrogengass.

2.5 Reaksjonslikninger for forsøket

Reaksjon (2.1) er redoksreaksjonen som skjer når jern løses i syre.



Reaksjon (2.2) er reaksjonen som skjer når jern(II)sulfatheptahydrat feller ut fra en overmettet løsning.



Reaksjon (2.3) er den totale reaksjonslikningen for syntesen.



2.6 Fysikalske data

Relevante fysikalske data for forsøket er gitt i Tabell 2.1.

Tabell 2.1: Relevante fysikalske data ved 25 °C^[3]

Forbindelse	FeSO ₄ · 7 H ₂ O
Molar masse [g mol ⁻¹]	278,0
Løselighet per 100 mL H ₂ O [g]	29,5
Tetthet [g mL ⁻¹]	1,895

3 Eksperimentelt

Jernpulver ble løst i svovelsyre i tre paralleller, med konsentrasjon av svovelsyre og mengde jernpulver som vist i tabell 3.1. Følgende prosedyre ble gjennomført med alle tre paralleller.

H₂SO₄ (75 mL) ble tilsatt Fe-pulver. Løsningen sto ved romtemperatur i ca. 2 timer. Da dannelsen av gass i løsningen gikk saktere ble løsningen varmet under kokepunktet på vannbad

inntil det ikke lenger var synlig gassdannelse. Løsningen ble filtrert fort to ganger gjennom en forvarmet büchnertrakt og overført til en beholder som ble dekket med urglass. Den tildekkede beholderen ble satt til avkjøling i en uke.

Tabell 3.1: Innhold i de forskjellige parallellene ved tilstatstidspunktet.

Parallell	Konsentrasjon H_2SO_4 [mol L^{-1}]	Mengde jern [g]
A	1,75	7,5
B	1,85	8,0
C	2,0	8,5

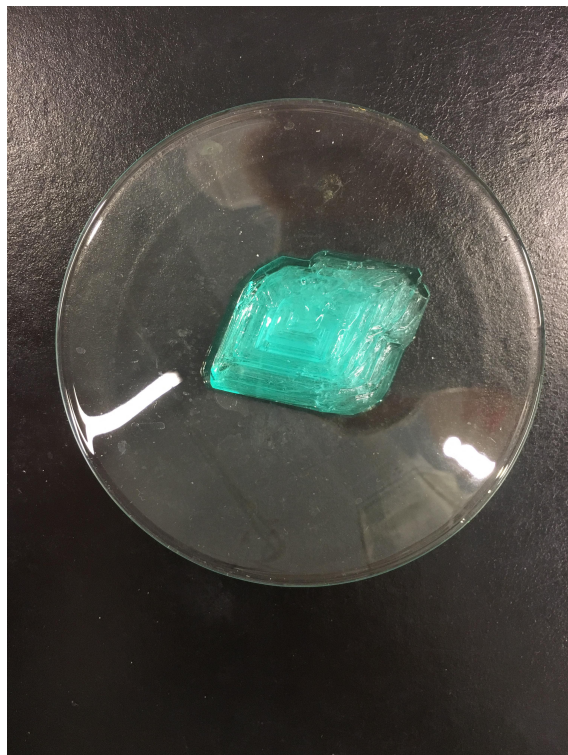
4 Resultater

Jernpulver reagerte med svovelsyre under mye gassutvikling. Løsningen ble fort uklar, og ble i løpet av ca. 2 timer farget blågrå mens gassutviklingen avtok. Under oppvarming ble gassutviklingen kraftigere, før den igjen avtok, og løsningen fikk kraftigere farge. Etter filtrering ble løsningen blå med et svakt grønnskjær.

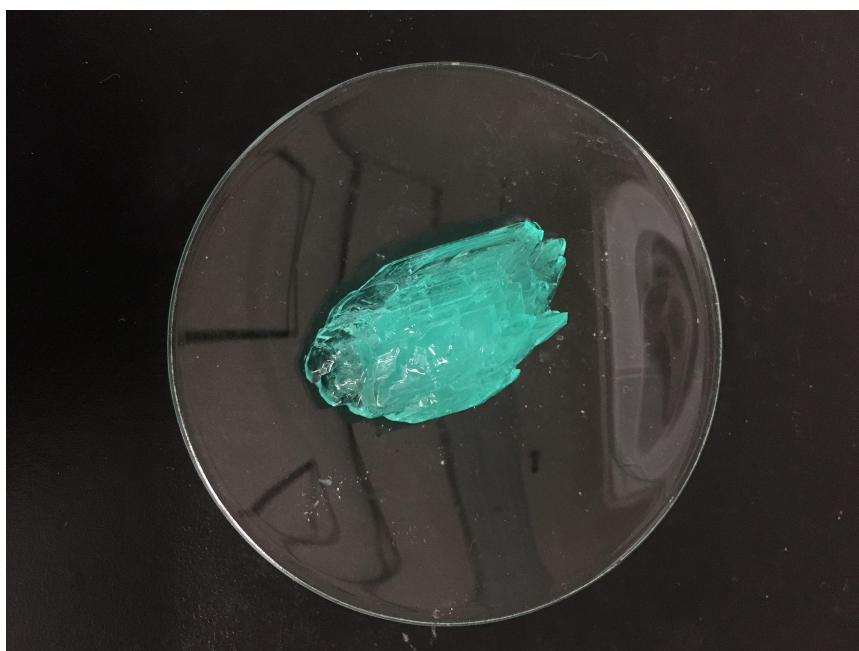
Parallellen med 1,85 M H_2SO_4 dannet mange små krystaller. Krystallene hadde ujevn form og størrelse, og samme farge som krystallene vist i Figur 4.1 og 4.2. Disse ble brutt fra hverandre og brukt til frøkrystaller i senere forsøk, ingen av disse forsøkene ga noen krystall.

Parallellen med 1,75 M H_2SO_4 dannet etter en uke krystallen vist i Figur 4.1. Denne veide 8,08 g. Formen er svært regelmessig, det er altså lite forurensninger som bryter opp krystallstrukturen, og utkrystalliseringen har gått sakte nok til at krystallen har høy grad av monokrystalinitet.

Parallellen med 2,0 M H_2SO_4 dannet krystallen vist i Figur 4.2 som veide 10,43 g. Denne har mindre regelmessig form, men fargen tyder på at det ikke er veldig mye forurensninger. Denne veier mer enn krystallen som ble dannet i 1,75 M parallellen, den ujevne formen skyldes sannsynligvis for rask utkrystallisering.



Figur 4.1: Krystallen som ble dannet i 1,75 M H_2SO_4 .



Figur 4.2: Krystallen som ble dannet i 2,0 M H_2SO_4 .

5 Diskusjon

Parallellen med 1,85 M H_2SO_4 dannet mange små krystaller som ble brutt opp og brukt til frøkrystaller i senere forsøk, at disse ikke ga noen krystall har sannsynligvis sammenheng med at konsentrasjonen av FeSO_4 i løsningene var for lav. Dette kan være fordi løsningen ikke ble varmet opp lenge nok da jernpulveret skulle løses, eller at avdampningshastigheten var for lav fordi begerglasset var for godt tildekt.

Parallellen med 1,75 M H_2SO_4 dannet en krystall som veide 8,08 g, dette tilsvarer 29,1 mmol dersom det antas at massen til eventuelle forurensninger er neglisjerbar. Det synes av strukturen at krystallen inneholder lite forurensninger, så dette er en god antagelse. Ved sluttvolum etter inndamping er det 76,7 mmol FeSO_4 som kan felles ut før løsningen ikke lenger er mettet. Dersom dette regnes som maksimalt teoretisk utbytte er 8,08 g et utbytte på 37,9 %. Dette tyder på at krystallen ville fortsatt å vokse dersom den hadde blitt liggende lenger i løsningen.

Parallellen med 2,0 M H_2SO_4 dannet en krystall som veide 10,43 g, dette tilsvarer 37,5 mmol dersom det antas at massen til eventuelle forurensninger er neglisjerbar. Selv om strukturen til denne krystallen ikke er fullstendig regelmessig er det fortsatt ingen synlige forurensninger, og dette virker som en rimelig antagelse. Dersom maksimalt teoretisk utbytte beregnes på samme måte som for parallellen med 1,75 M H_2SO_4 gir 10,43 g et utbytte på 42,1 %. Dette tyder på at denne krystallen også ville fortsatt å vokse dersom den hadde blitt liggende lenger i løsningen.

6 Konklusjon

I området 1,75 til 2,00 mol L^{-1} er en løsning av jernsulfatheptahydrat tilstrekkelig overmettet til at det vil felles ut krystaller, og dersom det ikke er for mye urenheter i løsningen, og inndamping skjer kontrollert vil krystallene som dannes ha høy grad av monokrystalinitet.

Trondheim, 21. august 2019

Vegard G. Jervell

Referanser

- [1] He, Kai; Ma, Qinglan, "Preparation of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ from hematite." Patent No: CN 1597537, mars 2005.
- [2] B. Pedersen, "Jernsulfater." <https://snl.no/jernsulfater>, April 2017.
- [3] A. Blackman, *SI Chemical Data 7th Edition*. John Wiley & Sons Australia, Ltd., 2014.
- [4] T. E. of Encyclopaedia Britannica, "Nucleation." <https://www.britannica.com/science/nucleation>, Februar 2014.
- [5] N. Hallas, "Crystallization." <http://www.thermopedia.com/content/679/>, Februar 2011.

A Beregning av utbytte

Ved beregning av utbytte ble det tatt hensyn til at det ikke er mulig å felle ut all jern(II)sulfat som er i løsning, ettersom utfelling bare skjer i en overmettet løsning.

For å beregne utbytte ble først løseligheten til $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ regnet om fra gram per 100 mL vann til mol per liter vann. For å gjøre dette ble det antatt at endringen i tettheten til $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ved oppløsning er neglisjerbar og at volumet av vann og oppløst salt er additivt.

$$V_{\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}(\text{aq})} \approx V_{\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}(\text{s})} \quad (\text{A.1})$$

$$V_{\text{løsning}} = V_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} + V_{\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}(\text{aq})} \quad (\text{A.2})$$

Ved å sette likning A.1 inn i likning A.2, og sette inn for en mettet løsning som inneholder 100 mL vann og 29,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ blir volum av løsningen 115,7 mL. Konsentrasjon av $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ i en 115,7 mL løsning som inneholder 29,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ er $0,91 \text{ mol L}^{-1}$. Med de gitte antagelsene er dette da også metningspunktet til $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ved 25°C . Stoffmengden FeSO_4 som er igjen i en løsning hvor maksimal mengde fast stoff er felt ut er da gitt ved likning (A.3), hvor $C_{\text{mett}} = 0,91 \text{ mol L}^{-1}$

$$n_{\text{mett}} = V_{\text{slutt}} C_{\text{mett}} \quad (\text{A.3})$$

Ettersom alle løsningene reagerte under oppvarming til det ikke var mer synlig gassdannelse, og jern var tilsatt i overskudd er det rimelig å anta at H^+ reagerte fullstendig. Dermed var konsentrasjonen til FeSO_4 i løsningen da den ble satt til avkjøling lik konsentrasjonen av syren som ble brukt for å løse opp jernpulveret. Teoretisk utbytte kan da beregnes fra likning (A.4).

$$\text{Teoretisk utbytte} = V_{\text{start}} C_{\text{start}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} - n_{\text{mett}} \quad (\text{A.4})$$

Reelt utbytte beregnes ved å veie krystallen, og regne om til antall mol. Utbytte i prosent er gitt ved,

$$\text{Utbytte} = \frac{\text{Reelt utbytte} \cdot 100\%}{\text{Teoretisk utbytte}} \quad (\text{A.5})$$

På denne måten er resultatene i Tabell A.4 og A.2 beregnet.

Tabell A.1: Beregnede verdier for teoretisk utbytte.

Parallell	$C_{\text{start}} (\text{H}_2\text{SO}_4) [\text{mol L}^{-1}]$	Sluttvolum [mL]	Teoretisk utbytte [mmol]
A	1,75	60	76,7
B	1,85	55	88,7
C	2,0	65	90,1

Tabell A.2: Målte og beregnede verdier for reelt utbytte.

Parallell	Utbytte [g]	Utbytte [mmol]	Utbytte [%]
A	8,08	29,1	37,9
B	-	-	-
C	10,43	37,5	42,1

B

Syntese av Jern(II)sulfat heptahydrat

Vegard G. Jervell

30. august 2018

Hensikt

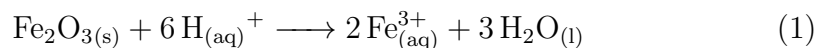
Hensikten med forsøket er å fremstille en krystall av jern(II)sulfat heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

Utstyr

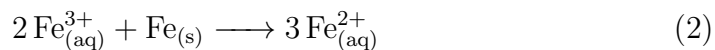
1. Hematit (Fe_2O_3) i pulverform, 80-100 mesh (partikkelstørrelse 150-180 μm)
2. 45% (5,7M) H_2SO_4
3. Jernpulver
4. Filtertrakt, filterpapir og filtrerkolbe
5. Varmehette, kokeplate el. varmeskap
6. Begerglass
7. Erlenmeyerkolbe
8. Dest. Vann
9. Grovvekt

Reaksjoner og utregninger

Hematitpulver løses i svovelsyre (He, Kai; Ma, Qinglan, 2005) etter reaksjonen:



Jernionene i løsningen reduseres til Fe(II)(He, Kai; Ma, Qinglan, 2005) etter reaksjonen:



Løsningen skal fortynnes til 23°Be(He, Kai; Ma, Qinglan, 2005), dette kan omregnes til spesifik gravity ved likningen(Wallulis, 2017):

$$SG = \frac{145}{145 - Be} \quad (3)$$

Spesific gravity kan videre regnes om til tetthet etter likningen (The Editors of Encyclopaedia Britannica, Deepti Mahajan, John P. Rafferty, Marco Sampaolo, 1998):

$$SG = \frac{\rho_{\text{løsning}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4)$$

Ved å kombinere likning 3 og 4 finner vi at løsningen skal fortynnes til 1.19 g mL⁻¹.

Fremgangsmåte

(He, Kai; Ma, Qinglan, 2005)

1. Noter vekten på en 250ml erlenmeyerkolbe.
2. Ta 10g hematitpulver i erlenmeyerkolben, tilsett 5,7M H₂SO₄ inntill alt er løst.
3. Fortynn løsningen til en tetthet på 1.19 g mL⁻¹
4. La filtratet kjøles til 75°C og tilsett 5g jernspon. Hold deretter kolben ved 45-75°C inntil ikke mer jernspon løses.
5. Filtrer innholdet i kolben gjennom en büchnertrakt forvarmet med varmt dest. vann. Kast filterkaken (spesialavfall, tungmetall).
6. Sett begerglasset til avkjøling og vent på krystalisering.

HMS-skjema

Navn: Vegard G. Jervell Plass/gruppe: 35-B
Tildelt preparat: Jern(II)sulfatheptahydrat FeSO₄ • 7H₂O.
navn formel
Molvekt: 278 g mol⁻¹ Densitet: 1,9 kg dm⁻³ Sm.p.: (d) 64 °C K.p.: N/A °C
Krystallform: Monoklinisk Farge: Blågrønn
Løselighet: 29,5 (g/100g H₂O v/ 298K)
_____ i vann (enheter, temperatur) i andre løsn.midler (kvalitativt)

Faremomenter (når faresymbol er gitt, bruk varselord på dette):

Irriterende

Kjemikalier for framstilling av preparatet

Formel	Molvekt	Løselighet i vann	Faremomenter
H ₂ SO ₄	98,1 g/mol	∞	Sterkt etsende
Fe ₂ O ₃	159,7 g/mol	Uløselig	Mekanisk irritasjon i øyne
Fe - pulver	55,85 g/mol	Uløselig	Brannfarlig Kan gi alvorlig irritasjon av øyne og luftveier

Andre opplysninger om preparat og kjemikalier:

Ved brann, ikke slukk metallpulver med vann.

Dersom det tilsettes for mye H₂SO₄ i trinn 1 kan det utvikles hydrogengass i trinn 4 (tilsats av jern).

Beskriv behandling av rester og skriv ev. reaksjonslikninger (bruk ekstra ark om det trengs):

Jernpulver er et tungmetall og behandles som spesialavfall.

Svovelsyre skal behandles av et destruksjonsfirma.

Referanser

He, Kai; Ma, Qinglan. (2005, 23. mars). *Preparation of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ from hematite*. Patent No: CN 1597537.

The Editors of Encyclopaedia Britannica, Deepti Mahajan, John P. Rafferty, Marco Sampaolo. (1998, 20. Juli). *Specific gravity*.
<https://www.britannica.com/science/specific-gravity>.

Wallulis, K. (2017, 24. april). *How to calculate degrees in the baumé scale*.
<https://sciencing.com/calculate-degrees-baume-scale-7405649.html>.