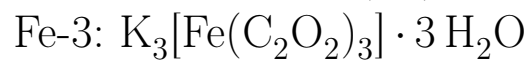


Eksperiment 2 - Preparativ oppgave

Krystallisering av kaliumjern(III)oksalattrihydrat



Erlend Sørli

November 2020



Sammendrag

I dette forsøket ble det fremstilt 4 krystaller av kaliumjern(III)oksalattrihydrat ved å løse $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ og $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i vann, etterfulgt av inndamping. Resultatet ble at 3 av krystallene var store polykrystaller med mange defekter, og den siste ble en mindre krystall med få defekter, men med noen få sekundære nukleeringer på overflaten. Utbyttene av krystallvekstene lå mellom 11% og 53%.

1 Innledning

Kaliumjern(III)oksalattrihydrat, eller kaliumferrioksalat, er en kalkgrønn, oktaedrisk krystall. Den blir tradisjonelt benyttet ved universiteter til å lære studenter om krystallisering.^[1] Kaliumjern(III)oksalattrihydrat dekomponerer i sterkt lys, og brukes derfor som aktinometer under målinger av lysintensitet^[2]. Krystallene kan fremstilles ved å lage en vandig løsning av Fe^{3+} , kalium- og oksalationer, som danner et vandig kompleks, for så å la vannet fordampe.

Forbindelsen er tungtløselig i vann. Den har tetthet $2,13 \text{ g mL}^{-1}$ og en molvekt på $491,25 \text{ g mol}^{-1}$. Krystallvannet koker av ved 100°C , og forbindelsen dekomponerer fullstendig ved 365°C ^[3].

2 Teori

For at en krystall skal dannes ved utfelling fra løsning, må løsningen til en viss grad være overmettet. For å starte krystallveksten, må det fremprovoseres en nukleering. Enten ved å skape et miljø hvor heterogen nukleering skjer, eller ved at løsningen er tilstrekkelig overmettet til at homogen nukleering skjer. Etter nukleeringen, kommer krystallveksten. Farten i dette steget må kontrolleres for å få store og fine krystaller med liten grad av defekter.^[4]

2.1 Metningsgrad

I en mettet løsning er forbindelsen løst i løsemiddelet i likevekt med det fast stoff. I en undermettet løsning vil konsentrasjonen av forbindelsen være lav nok til at forbindelsen er fullstendig løst. Ved tilsats av fast stoff vil dette løses i løsningen frem til likevekt er oppnådd.

I en overmettet løsning er forbindelsens konsentrasjon større enn den ville vært ved likevekt. Det vil derfor felles ut fast forbindelse. Utfelling krever en viss aktiveringsverdi, slik at en løsning kan være overmettet uten at fast stoff feller ut.

Likevektspunktet i en løsning er temperaturavhengig. Det er dermed mulig å løse mer av en forbindelse ved høye temperaturer enn ved lave.^[5]

2.2 Nukleering

Første steg i krystalldannelse er nukleering. Det er når de første ionene kobler seg sammen, og begynner å danne grunnlag for krystallvekst. Det skilles mellom homogen og heterogen nukleering.

Heterogen nukleering skjer på et eksisterende nukleeringssenter i løsningen, slik at aktiveringsenergien for utfellingen senkes. Dette gjør at det kreves mindre grad av metning for løsningen. Eksempler på nukleeringssentre er riper i beholderen, urenheter i løsningen eller tilsatt frøkrystall.

Homogen nukleering er spontan og skjer uassistert. Nukleeringen skjer fordi løsningen er overmettet, og det er ingen påvirkning av urenheter eller annet som senker aktiveringsenergien for utfelling. En måte å fremprovosere homogen nukleering på er å sørge for at løsningen går fra å være mettet til å være overmettet. For eksempel ved nedkjøling av mettet løsning.^[6]

2.3 Krystallvekst

Krystallvekst skjer etter nukleeringen. Ioner fra løsningen felles ut på de eksisterende krystallene fra nukleeringen. Det er viktig å kontrollere hastigheten på dette steget, ettersom for hurtig krystallvekst fører til defekter i krystallen.

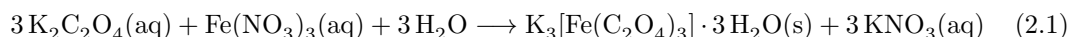
For hurtig krystallvekst kan også føre til dannelsen av polykrystaller ved at det oppstår flere nukleeringssentre på samme krystall. Dette er kjent som sekundær nukleering. Det er ikke ønskelig å få en polykrystall ettersom dette er en ansamling av flere små krystaller, istedet for en stor og ren krystall.

For å få en monokrystall med liten grad av defekter må løsningen være svakt overmettet, og krystalliseringen må ta sted over lang tid. Dette minimerer sjansen for urenheter og defekter.^[7]

2.4 Reaksjonslikninger

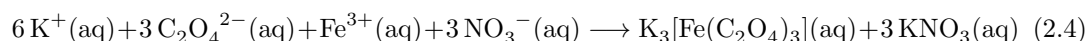
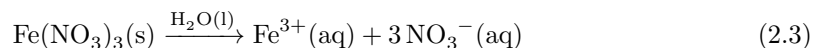
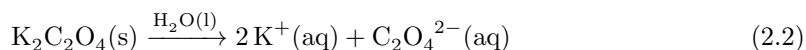
2.4.1 Totalreaksjon

Likning (2.1) viser totalreaksjonen for forsøket, og dannelsen av produktet ved krystallisering.

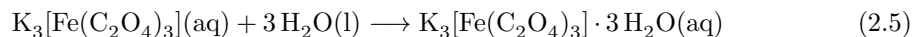


2.4.2 Delreaksjoner

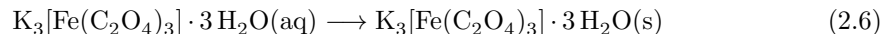
Likning (2.2) og likning (2.3) viser dissosiasjonen av reaktantene i vann. Likning (2.4) viser kompleksdannelsen av det vannløste produktet kaliumjern(III)oksalattrihydrat og dannelsen av kaliumnitrat.



Likning (2.5) viser hydreringen av produktet.



Likning (2.6) viser krystalliseringen av produktet etter hvert som vannet damper av.



3 Fysikalske data

Tabell 3.1: Relevante fysikalske data ved 25 °C^[8]

Forbindelse	$K_3[Fe(C_2O_2)_3] \cdot 3 H_2O$
Molar masse $[g \text{ mol}^{-1}]$	491,25
Løselighet i vann	Tungtløselig
Tetthet $[g \text{ mL}^{-1}]$	2,13

4 Eksperimentelt

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (ca. 4 g) og $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (ca. 5.5 g) ble veid opp på grovvekt og løst i vann i et begerglass under oppvarming slik at løsningens totalvolum ble 50 mL. Dette ble gjort i fire paralleller. Deretter ble parallellene dampet inn til ulike volum før de ble avkjølt, tildekt og satt til side i 6 uker. Da de 6 ukene var omme ble krystallene veid.

- Parallell A ble dampet inn til 40 mL, tilsatt frøkrystall i bunnen og dekket med urglass.
- Parallell B ble dampet inn til 35 mL, tilsatt frøkrystall opphengt i snor og dekket med parafilm.
- Parallell C ble dampet inn til 25 mL, tilsatt frøkrystall og dekket med urglass.
- Parallell D ble dampet inn til 45 mL og dekket med urglass. Det ble ikke tilsatt frøkrystall.

Eksakte verdier for utveide reaktanter og inndamping er gitt i Tabell 4.1.

Tabell 4.1: Data for utveide reaktanter og inndamping for parallellene

Parallell	Tilsatt $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ [g]	Tilsatt $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ [g]	Volum etter inndamping [mL]
A	4,05	5,53	40
B	4,08	5,62	35
C	4,03	5,67	25
D	4,13	5,56	45

En oversikt over hva som videre ble gjort med parallellene er i Tabell 4.2.

Tabell 4.2: Oversikt over hva som ble gjort med parallellene før de ble satt til side

Parallell	Tildekt med	Tilsatt frøkrystall
A	Urglass	I bunnen
B	Parafilm	Opphengt i snor
C	Urglass	I bunnen
D	Urglass	Ikke tilsatt frøkrystall

Begerglassene ble sjekket nesten ukentlig. Parallellene med flere enn en krystall ble filtrert, og den største og krystallen ble tilbakeført til filtratet, som ble satt til side for videre krystallisering.

5 Resultater

Tabell 5.1 presenterer utbyttet av krystalliseringen for de fire parallellene. Beregningene av teoretisk masse er gjort etter fremgangsmåten i Vedlegg A.

Tabell 5.1: Utbytte av krystalliseringen for de fire parallellene.

Parallell	Teoretisk masse [g]	Masse [g]	Utbytte [%]
A	4.92	2,61	53,0
B	4.96	1,96	39,5
C	4.90	2,26	46,1
D	4,94	0,56	11,3

Parallell A, B og C hadde krystaller etter en uke. B og C måtte filtreres etter en uke. Parallell C måtte filtreres en gang til i tredje uke. Parallell D fikk først krystallvekst i fjerde uke.

Alle krystallene var mørkegrønne. Krystallene fra parallell A, B og C var store, spisse polykrystaller som det var liten eller ingen mulighet til å se gjennom. Krystall D var mye mindre, og vokste som en spiss stav. Den hadde tre sekundære nukleeringer. Krystallen var gjennomsiktig. Bilder av de ulike krystallene vises i Figur 5.1, Figur 5.2, Figur 5.3 og Figur 5.4.



Figur 5.1: Krystallen fra parallell A



Figur 5.2: Krystallen fra parallell B



Figur 5.3: Krystallen fra parallell C



Figur 5.4: Krystallen fra parallell D

6 Diskusjon

Krystall A hadde et relativt høyt utbytte på 53,0%. Krystallen vokste til en polykrystall. Dette kommer høyst sannsynlig av for rask nukleering, slik at det skjedde sekundære nukleeringer. Krystallen var gjennomsliktig i kantene, men ikke i midten. Sannsynligvis kommer det av at krystallveksten gikk saktere mot slutten ettersom løsningen ble mindre mettet etterhvert som mer krystall ble felt ut. Dermed ble veksten mer kontrollert, og krystallen vokste med mindre defekter. Tapet i utbytte kommer av at det fortsatt var igjen mye vann i begerglasset. Dersom det hadde stått lengre slik at mer vann hadde dampet av, og løsningen hadde blitt mer mettet, ville krystallen vokst mer og utbyttet blitt høyere.

Krystall B hadde et utbytte på 39,5%. Krystallen vokste som en stor polykrystall. Hvilket kommer av for rask nukleering. "Tuppene" på krystallen var gjennomsliktige slik som på krystall A, antakeligvis av samme årsak. Tapet i utbytte kommer av at de små krystallene som ble filtrert underveis i krystallveksten ikke ble veid, og av at det fortsatt var mye vann igjen i begerglasset da krystallen ble veid. I tillegg vokste krystallen saktere på grunn av parafilm som dekket begerglasset bedre slik at fordampningshastigheten ble raskere.

Krystall C hadde et utbytte på 46,1%. Krystallen vokste som en stor polykrystall av samme årsak som krystall A og B. Den bøyde formen på krystallen kommer av at den lå inntil kanten på begerglasset. Tapet i utbytte kommer antakeligvis av at de småkrystallene som ble filtrert ut ikke ble veid, og at det var igjen en del vann i løsningen når krystallen ble veid.

Krystall D hadde et utbytte på 11,3%. Dette var betydelig lavere enn de andre krystallene. Krystallen var gjennomsliktig med lav grad av polykrystallvekst. Den hadde altså mindre grad av defekter enn de andre, på bekostning av et lavere utbytte. Det lavere utbyttet skyldes nok en mindre mettet løsning enn de andre krystallene, på grunn av større volum vann. Dette gjorde at det måtte dampe av mer vann før det ble krystallvekst. Da krystallen først begynte å vokse etter 4 uker vokste den sakte, hvilket ga mindre defekter, men også mindre utbytte. Dersom den hadde fått stå lengre ville den sannsynligvis hatt et høyere utbytte.

Forskjellene i krystallenes utseende og utbytte kommer av variasjonene mellom parallellene. De ulike variasjonene ble ikke gjort på en god måte med tanke på sammenlikning i ettertid da det ble variert mer enn ett parameter i to av parallellene i forhold til de andre. Årsaken til polykrystallene i A, B og C skyldes antakeligvis for rask nukleering, som igjen kommer av for mye avdampning før krystallene ble satt til side slik at løsningene var for overmettet. Til forskjell var det lav grad av sekundær nukleering på krystall D. Hvilket skyldes at løsningen var mindre overmettet. Krystall A, B og C ville derfor fått en mer monokrystallinsk struktur dersom de hadde vært løst i mer vann.

Krystall D inneholdt mindre defekter enn de andre. Dette kommer av at løsningen i parallell D var mindre overmettet enn de andre løsningene, hvilket førte til en mye tregere krystallvekst, som igjen gir mindre defekter. De små sekundære nukleeringene kan skyldes en noe for rask fordampning av løsningen under krystallveksten. Dette kunne blitt forbedret ved å bruke parafilm eller ved å la begerglasset stå i et rom med lavere temperatur.

Det største problemet i eksperimentet var å få monokrystallisk vekst. De første forsøkene på å sette i gang krystallvekst resulterte i utfelling av mange små krystaller som vokste på begerglasset, ofte som et sammenhengende lag. Ettersom løsningen ble varmet opp var det vanskelig å bedømme hvilket volum som gav en lav grad av overmetning ettersom krystallen er mer løselig i varmt vann enn kaldt. Å sette i gang nukleering ved å skrape på kanten av begerglasset fungerte ikke, da det førte til rask utfelling av små krystaller. Frøkrystaller hjalp på dette ettersom de bidro til en flate for krystallvekst, slik at det ikke ble utfelling av mange små krystaller.

7 Konklusjon

Hensikten med eksperimentet var å danne størst mulige monokrystaller med få defekter. Av krystallene som ble dannet var 3 av dem store polykrystaller med mange defekter. Den siste dannet en mer monokrystallinsk krystall med få defekter. Basert på variasjonene mellom forholdene de ulike krystallene vokste i, kan det konkluderes med at med metoden brukt i denne oppgaven, beskrevet i avsnitt 4, er det ideelle volumet av løsningen etter inndamping 45 mL eller høyere. For å få en monokrystall med få defekter, bør den videre fordampningen av løsningen skje så kontrollert som mulig, helst bør begerglasset dekket av parafilm for å senke fordampningshastigheten av vannet.

Trondheim, 20. november 2020

Erlend Sørli

Referanser

- [1] John Olmsted. Preparation and analysis of potassium tris(oxalato)ferrate(iii)trihydrate: A general chemistry experiment, 1984. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed061p1098>.
- [2] Ivan P. Pozdnyakov. New insight into photochemistry of ferrioxalate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(36):8316–8322, 2008. doi: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp8040583>.
- [3] ACM14883342. Potassium iron(iii)oxalate 3-hydrate, 2019. URL https://www.alfa-chemistry.com/cas_14883-34-2.htm?fbclid=IwAR1Yro3kGNGQ60JvpRdHbsuJ5V1YLSNhXuif9Hnf_Ako2pIBM0zfm9iKzNU.
- [4] N. Årtun, T. og Nesse. krystallisasjon, 2020. URL <https://snl.no/krystallisasjon>.
- [5] Bjørn Pedersen. mettet løsning, 2020. URL https://snl.no/mettet_1%C3%B8sning.
- [6] Åge Frivoll. nukleering, 2019. URL <https://snl.no/nukleering>.
- [7] N. J. Hallas. Crystallization, 2011. URL <http://www.thermopedia.com/content/679/>.
- [8] National Center for Biotechnology Information. Pubchem compound summary for cid 24180941, potassium ferrioxalate, 2020. URL <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-ferrioxalate>.

A Vedlegg A - Beregning av teoretisk utbytte

Eksempelberegning: Beregner teoretisk utbytte for nøyaktig 4 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ og 5.5 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ til begerglasset i starten av krystalliseringen, og, teoretisk største utbytte beregnes på basisen av at alt vannet har fordampet.

Dermed vil all mulig dannede kaliumjern(III)oksalattrihydrat ha blitt dannet. Starter med å finne begrensende reaktant, ved å finne molmengden av reaktantene og sammenlikne med molforholdet mellom reaktantene.

Molmengde av et stoff kan finnes ved følgende sammenheng:

$$n = \frac{m}{M_m} \quad (\text{A.1})$$

Hvor n er molmengde, m er utveid masse og M_m er molar masse. Ved å bruke de molare massene til reaktantene fra tabell B.1, bestemmes molmengden av reaktantene:

$$n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}) = 9,9 * 10^{-3} \text{mol}$$

$$n(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 29,9 * 10^{-3} \text{mol}$$

Videre bestemmes forholdet mellom reaktantene:

$$\frac{n(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}{n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O})} = 3,02$$

Reaksjonen er vist i likning (2.1). Det observeres at reaksjonsforholdet mellom de to reaktantene er 3:1 ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$: på molbasis. Ettersom forholdet mellom dem er større enn 3:1, er $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ begrensende reaktant (så vidt).

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ har et 1:1 molforhold med produktet ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$). Dermed er teoretisk molmengde for produktet funnet:

$$n(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]) = n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}) = 9,9 * 10^{-3} \text{mol}$$

Teoretisk utbytte beregnes ved omforming av likning (A.1).

Innsats av molmengden og den molare massen til produktet, gir at teoretisk utbytte av reaksjonen er:

$$m(\text{produkt}) = 4.86 \text{ g}$$

Ettersom det er veldig små marginer som bestemmer hvilken av reaktantene som er begrensende reaktant, må begrensende reaktant beregnes for alle parallellene. Dersom $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ er begrensende reaktant vil molforholdet med produktet være 3:1. Dermed vil teoretisk molmengde for produktet bli gitt med:

$$n(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]) = \frac{1}{3} n(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$$

Utbyttet bestemmes videre likt som i eksempelberegningen.

B Vedlegg B - HMS-skjema

Navn: Erlend Sørлие

Plass/Gruppe: 61-B

Tildelt preparat: Kaliumjern(III)oksalattrihydrat $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

navn

formel

Molvekt: $491,25 \text{ g mol}^{-1}$ **Densitet:** 2.133 kg dm^{-3}

Sm.p.: 230°C (ved 100°C fordamper krystallvannet) **K.p.:** $365^\circ\text{C}^{[3]}$

Krystallform: Oktaedrisk

Farge: Kalkgrønn

Løselighet: Tungtløselig

lavere løselighet i etanol enn i vann

i vann (enheter, temperatur)

i andre løsn. midler (kvalitativt)

Faremomenter(når faresymbol er gitt, bruk varselord på dette): Farlig ved svelging, farlig ved hudkontakt, irriterende for hud, øyner og inhalering.

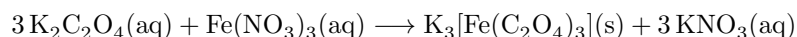
Kjemikalier for framstilling av preparatet

Tabell B.1: Relevante fysiske data og faremomenter for forbindelser under fremstilling av preparatet

Formel	Molvekt [g mol^{-1}]	Løselighet i vann [g L^{-1}]	Faremomenter
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	184,2	380	Farlig ved svelging og hudkontakt
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	870	Oksiderende Irriterer huden Gir alvorlig øyeirritasjon
KNO_3	101,1	380	Oksiderende
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	375,6	-	Farlig ved svelging og hudkontakt

Andre opplysninger om preparat og kjemikalier:

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



Rester av KNO_3 skal det leveres til egnet destruksjon i en lukket beholder som avfallshåndteres. Det skal ikke skylles ned i vasken.

Alle løsninger inneholder kaliumioner, alt avfall skal derfor samles i egen beholder, og destrueres av fagpersonell.