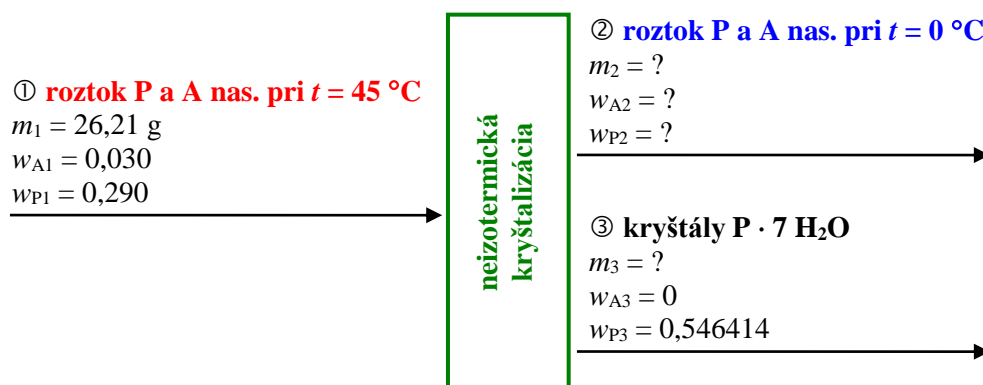


Príprava a vlastnosti heptahydrátu síranu železnatého – *Za mak viac ...*

Výsledok výpočtu neizotermickej kryštalizácie z dvojzložkovej zmesi $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ sa od exaktného líši len o necelé 2 %. Je síce jednoduchší, ale hltavé mysle neukojí. Jeho cieľom je „len“ získať výsledok. Nenúti zamyslieť sa. Tu však viac ako inde platí, že aj cesta môže byť cieľom.

★ Výpočet výťažku neizotermickej kryštalizácie heptahydrátu síranu železnatého z trojzložkovej zmesi

Situácia pri trojzložkovej zmesi ($\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$) je takáto: Z nasýteného roztoku, ktorý obsahuje 3,0% nadbytok kyseliny sírovej vykryštalizuje produkt, neobsahujúci kyselinu sírovú. Všetka kyselina sírová tak ostáva v matičnom roztoku, ktorého hmotnosť je zmenšená práve o získané kryštály ($m_2 = m_1 - m_3$). V tomto matičnom roztoku preto bude kyselina sírová tvoriť väčší podiel ako 3,0 % a teda aj rozpustnosť síranu železnatého bude (podľa krivky rozpustnosti) menšia. Menšia rozpustnosť však znamená, že získame viac kryštálov, ako za predpokladu konštantného obsahu kyseliny sírovej v roztoku. Viac kryštálov zase spätne znamená, že podiel kyseliny bude ešte vyšší a celý problém sa opakuje. Vyriešime ho nasledujúcou úvahou.



Kvôli zjednodušeniu zápisov budeme používať označenie $\text{A} \equiv \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{P} \equiv \text{FeSO}_4$.

Z materiálovej bilancie síranu železnatého (P) vyjadríme hmotnosť m_3

$$m_1 = m_2 + m_3 \Leftrightarrow m_2 = m_1 - m_3$$

$$m_1 w_{P1} = m_2 w_{P2} + m_3 w_{P3}$$

$$m_1 w_{P1} = (m_1 - m_3) w_{P2} + m_3 w_{P3}$$

$$m_3 = m_1 \frac{w_{P1} - w_{P2}}{w_{P3} - w_{P2}}$$

Analogicky by sme získali výraz pre hmotnosť m_3 bilanciou kyseliny sírovej (A), zohľadniac, že $w_{A3} = 0$

$$m_3 = m_1 \frac{w_{A2} - w_{A1}}{w_{A2}}$$

Pretože hmotnosť m_3 nesmie závisieť od toho, ktorú zložku sme bilancovali, musia sa pravé strany posledných dvoch uvedených vzťahov rovnať, tj.

$$\frac{w_{P1} - w_{P2}}{w_{P3} - w_{P2}} = \frac{w_{A2} - w_{A1}}{w_{A2}}$$

z čoho malou úpravou dostaneme rovnicu lineárnej závislosti w_{P2} od w_{A2}

$$w_{P2} = w_{A2} \frac{w_{P1} - w_{P3}}{w_{A1}} + w_{P3}$$

ktorá pre náš prípad číselne dáva

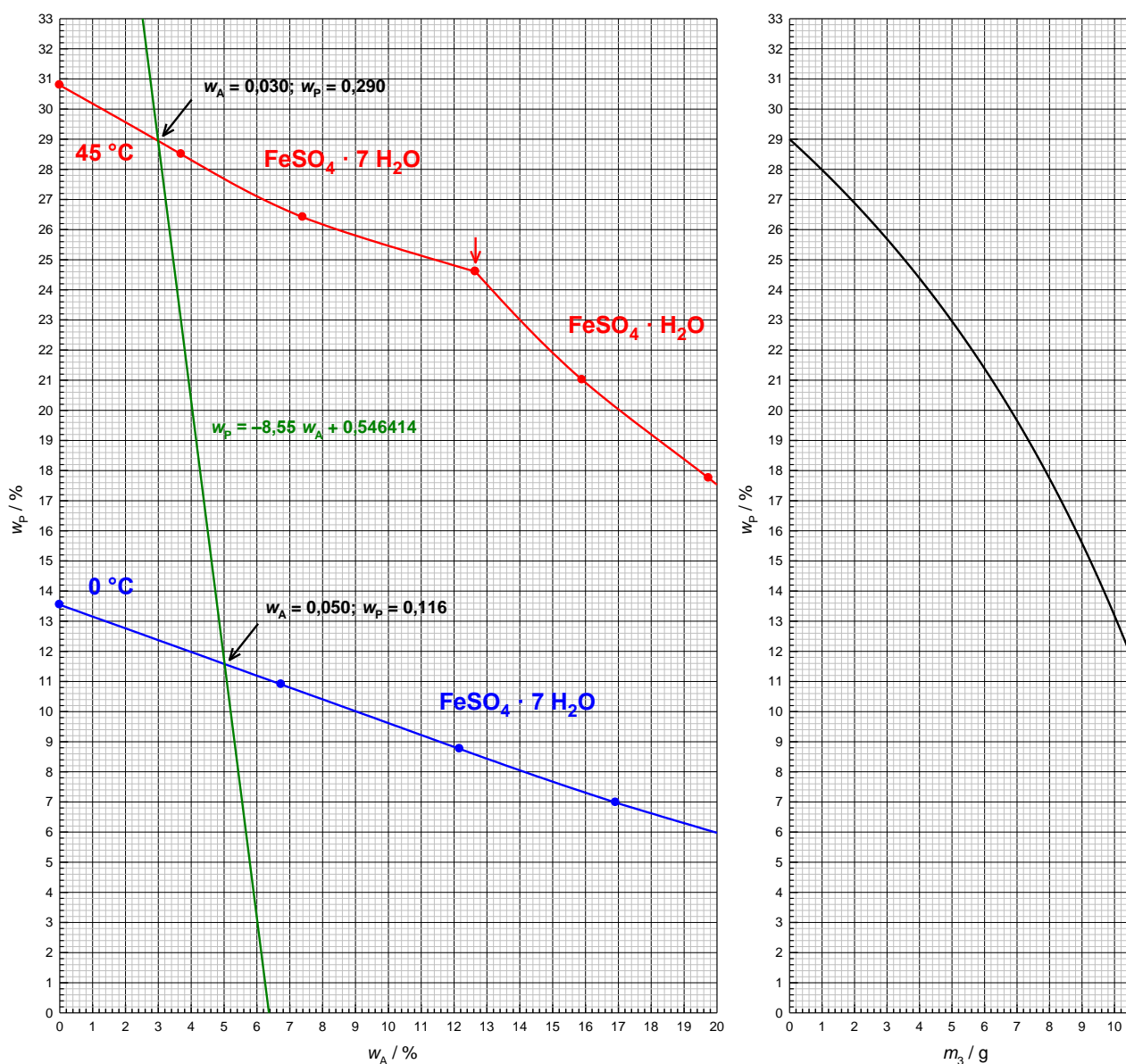
$$w_{P2} = w_{A2} \frac{0,290 - 0,546414}{0,030} + 0,546414, \text{ teda } w_{P2} = -8,55 w_{A2} + 0,546414$$

Ako postupne nasýtený roztok chladne, mení sa jeho zloženie, lebo z neho postupne „vypadávajú“ kryštálky produktu, ale medzi oboma hmotnostnými zlomkami w_{A2} a w_{P2} musí stále platiť odvodená lineárna závislosť. Zloženie roztoku sa počas chladnutia „posúva“ po uvedenej priamke. Pretože tieto dva hmotnostné zlomky majú v našom prípade zodpovedať stavu nasýtenosti roztoku pri 0 °C, ich skutočné hodnoty musia ležať na priesečníku krivky rozpustnosti pri 0 °C a priamky určenou poslednou rovnicou. Z krivky rozpustnosti ľahko zistíme, že tomuto priesečníku odpovedajú hodnoty $w_{A2} = 0,050$ a $w_{P2} = 0,116$. Potom je výpočet výťažku kryštalizácie už rutinnou záležitosťou. Do niektorého z "orámčkových" vzťahov pre výpočet m_3 dosadíme príslušný hmotnostný zlomok (w_{A2} resp. w_{P2}), čím získame teoretickú hmotnosť vykryštalizovaného heptahydrátu síranu železnatého.

$$m_3 = m_1 \frac{w_{P1} - w_{P2}}{w_{P3} - w_{P2}} = 26,21 \text{ g} \cdot \frac{0,290 - 0,116}{0,546414 - 0,116} = \boxed{10,5 \text{ g}}$$

resp.

$$m_3 = m_1 \frac{w_{A2} - w_{A1}}{w_{A2}} = 26,21 \text{ g} \cdot \frac{0,050 - 0,030}{0,050} = \boxed{10,5 \text{ g}}$$



Obr. 1 *ľavo*: Rozpustnosť FeSO₄ v trojzložkovej zmesi FeSO₄(P)–H₂SO₄(A)–H₂O, *vpravo*: Rozpustnosť FeSO₄ po vykryštalizovaní FeSO₄·7H₂O s hmotnosťou m_3 .
Zdroj: *Spravočnik po rostvorimosti* (3. diel), Akademiya nauk SSSR, Izdatel'stvo Nauka, Leningrad, 1969.