DOI:10.19789/j.1004-9398.2015.04.012

制备硫酸亚铁铵单晶的实验研究

燕 翔

(陇南师范高等专科学校农林技术学院,甘肃 成县 742500)

摘 要

硫酸亚铁铵饱和溶液在有晶种存在的情况下可培养其单晶,单晶的晶形和生长速度受到浓度、温度、酸度、溶剂和生长空间等诸多外界因素的影响,实验研究了这些因素对培养硫酸亚铁铵单晶的影响并制备其单晶.

关键词: 硫酸亚铁铵,单晶,晶形,结晶速度,外界因素.

中图分类号: O611.4

硫酸亚铁铵俗名为莫尔盐、摩尔盐,简称FAS,是一种蓝绿色的无机复盐,分子式为$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.是浅绿色单斜晶体,对光敏感,在空气中逐渐风化及氧化.它能溶于水,难溶于乙醇.在空气中它不易被氧化,比一般亚铁稳定.低毒,有刺激性.硫酸亚铁铵是一种重要的化工原料,在工农业、医药等方面用途十分广泛.无机化学工业中常用作制取其它铁化合物(如氧化铁系颜料、磁性材料、黄血盐和其他铁盐等)的原料,还可用作媒染剂、鞣革剂、防腐剂,还用于净水、冶金、电镀、蓝黑墨水等.农业中施用于缺铁性土壤,畜牧业中用作饲料添加剂等.医药中用于治疗缺铁性贫血.也是高校无机及分析化学实验中常用的一种试剂,在定量分析中常用作标定重铬酸钾、高锰酸钾等溶液的标准物质.国内关于硫酸亚铁铵的制备研究主要集中于实验的绿色化、微型化[1-4],本实验主要研究硫酸亚铁铵单晶生长的实验条件并制备单晶.

1 实验部分

1.1 实验原理

铁与硫酸在酸性条件下反应生成硫酸亚铁:

$$Fe + H_2SO_4 = H_2\uparrow + FeSO_4$$

硫酸亚铁与硫酸铵在溶液中按物质的量比1∶1反应生成硫酸亚铁铵溶液,加热浓缩至一定浓度时,冷却、静置会析出浅蓝绿色的单斜晶体:

$$FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O = FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$$

1.2 实验用品

仪器:电热恒温水浴锅、磁力加热搅拌器、循环水真空泵、pHS—3B型pH计、温度计(150 ℃)、比重表(重表)、台秤、量筒(100 ml,10 ml)、酒精灯、烧杯、抽滤瓶、布氏漏斗、坩埚、坩埚钳、干燥器、镊子.

试剂:10% Na_2CO_3、3 mol·L^{-1} H_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$(s)、无水乙醇(AR).

材料:废铁丝.

1.3 实验内容

1.3.1 制备硫酸亚铁铵晶体[4,5]

(1) 制备硫酸亚铁

称取210 g废铁丝,用10% Na_2CO_3溶液浸泡,加热10 min,弃去废碱液,用蒸馏水清洗干净,称量质量后将铁丝投入到3 mol·L^{-1} H_2SO_4溶液,恒温水浴加热(控制温度在60 ℃以下)[6].反应完毕后,抽滤,滤液备用.

注意:①反应在通风橱中进行;②控制溶液酸度在pH=1~2[7];③反应过程中应不断补充水,以防止$FeSO_4$浓度过大而析出附着在铁丝上阻止反应.

(2) 制备硫酸亚铁铵晶体

按硫酸亚铁与硫酸铵物质的量1∶1比例,将硫酸铵加入到硫酸亚铁溶液中,用3 mol·L^{-1} H_2SO_4溶液调节pH=1~2,加热浓缩至溶液表面出现晶膜为止.待大量晶体析出后抽滤,滤饼用少量无水乙醇洗涤2~3次.为提高产率可将母液进行二次结晶.

收稿日期:2014-07-13

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.3.2 硫酸亚铁铵单晶的培养

(1) 培养硫酸亚铁铵晶种

在烧杯中按硫酸亚铁铵的溶解度 39 g/100 mL 水配制过饱和溶液,调节 pH = 1 ~ 2 之间,盖上纸静置. 约 2 h 烧杯底部结晶出许多小晶体,约 8 h 后长到可以用细线拴绑的晶种.

(2) 培养硫酸亚铁铵单晶

选晶形完整规则的小晶体作为晶种,用细线捆紧晶种,并将细线穿过塑料薄膜,用塑料薄膜将烧杯口密封[7]. 调整晶种在溶液中心位置,置于 10 ~ 15 ℃条件下静置培养.

1.3.3 无水乙醇对硫酸亚铁铵晶体生长速率的影响[8]

20 ℃下,按溶解度 39 g/100 mL 水配制硫酸亚铁铵饱和溶液,调节 pH = 1 ~ 2,加入不同量的无水乙醇,置于 10 ~ 15 ℃条件下静置培养.

2 结果与讨论

晶体的生长是一种复相化学反应,是在一定的热力学条件下进行的相变过程,其反应形式是从液相转变为固相(晶体). 准确地说晶体生长是一种界面过程,在晶体生长过程中,位于晶体相和环境相间的界面特性不仅可以决定晶体的形态和生长习性,还可以决定晶体的大小以及晶体的生长速率. 晶体生长还与生长体系有关,在自由的生长体系中,晶体的各晶面生长速率是不相同的,即晶体的生长速率表现出各向异性[9].

决定晶体生长形态和生长速度的因素有内因和外因,内在因素主要有溶液的过饱和度、PH 值、环境相成分、溶剂和杂质等. 影响晶体生长的外部因素主要有涡流、温度、杂质、粘度、结晶速度. 同一种晶体在不同的条件生长时,晶体形态是可能有所差别的;同一种晶体在相同的生长系统中,因外界因素(如压强、浓度、温度等)的变化,也会影响晶体生长的速度和晶体形状[10].

2.1 浓度对硫酸亚铁铵结晶速度的影响

在 15 ~ 20 ℃,pH = 1 ~ 2 时,在不同浓度的溶液中,用大小相近的晶种培养单晶体时,实验数据见表 1.

表 1 不同浓度下硫酸亚铁铵单晶生长状况

编号	1	2	3
硫酸亚铁铵晶体/g	23.4	31.2	36.0
蒸馏水/mL	60	60	60
溶液比重/g·mL^{-1}	1.18	1.21	1.24
投入晶种大小(长×宽×高)/cm	1.0×0.7×0.3	0.9×0.6×0.3	1.0×0.6×0.2
培养时间/min	680	680	680
单晶大小(长×宽×高)/cm	1.0×0.7×0.3	1.6×1.2×0.5	2.1×1.0×0.4
晶体生长状况	生长缓慢,晶形完整	生长适中,晶形完整	生长速度过快,晶形不完整

实验结果表明,编号 1 中投入的晶体生长不明显,编号 3 中的晶体生长速度较快且颗粒大,但是晶形不规则,编号 2 晶形规则完整,生长速度适中.

随着溶质的不断析出,溶液饱和度下降,生长的晶体形状会发生一定的改变,主要表现为晶体向下生长,晶体的上部逐渐溶解,下部逐渐长大,使完整规则的晶体形状发生改变. 这是因为晶体在自身的生长过程中会萌生大量的位错,出现孪晶[11];同时晶体生长是一个很复杂的物理化学过程,在通常情况下会受一些杂质、温度等因素的影响,其生长过程遵循布拉威定律[12].

2.2 溶剂蒸发量对硫酸亚铁铵单晶生长的影响

溶剂蒸发的速率越快,越易析出晶体. 实验中发现,硫酸亚铁铵晶体是在其液体的表面首先形成,其原因除水蒸发引起溶液浓度变化外,还有可能有尘埃等落入溶液表面为晶体析出提供了晶核. 随着晶体生长而质量逐渐增加,在重力的作用下沉入容器底部. 如果溶剂蒸发速率较快,则晶体表面会析出多个小晶体. 用塑料薄膜封闭烧杯口后,一方面可以控制溶剂蒸发量,很好地克服了晶体表面析出小晶体的缺点,同时防止尘埃等杂质落入溶液.

2.3 温度对硫酸亚铁铵单晶生长的影响

在不同的温度下,同种物质的晶体,其不同晶面的相对生长速度有所改变,影响晶体形态和生长速度. 硫酸亚铁铵溶液有较大的饱和度,在较低温度下有利于单晶生长,所以在培养单晶时应尽量控制温度在 10 ~ 20 ℃之间,这样做一方面可以节约硫酸亚铁铵的用量,另一方面也便于控制结晶温度.

2.4 生长空间对硫酸亚铁铵单晶生长的影响

生长空间对晶体的生长速度和晶形有一定的影响,在相同浓度和其他条件保持不变的情况下,晶体的生长空间越大,生长速度较快,但晶体形状会发生变形.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.5　酸度的影响

培养硫酸亚铁铵晶体要使溶液的 pH 保持在 1 ~2 的范围内. 从铁的元素电势图可以看出，Fe^{2+} 在酸性介质中是最稳定状态，而碱性介质中 $Fe(OH)_2$ 很容易被氧化为 $Fe(OH)_3$.

$$\varphi_A^\theta\ FeO_4^{2-} \xrightarrow{+2.20} Fe^{3+} \xrightarrow{+0.771} Fe^{2+} \xrightarrow{-0.44} Fe$$

$$\varphi_B^\theta\ FeO_4^{2-} \xrightarrow{+0.72} Fe(OH)_3 \xrightarrow{-0.56} Fe(OH)_2$$

Fe^{2+} 在水中存在微弱水解，使溶液显示酸性(pH = 3) [13]. 为抑制 Fe^{2+} 发生水解和被氧化，必须保持 pH 保持在 1 ~2 的强酸性范围内.

$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)^+ + H^+$$

2.6　无水乙醇对硫酸亚铁铵晶体结晶速率的影响

20℃下，硫酸亚铁铵饱和溶液中加入不同量的无水乙醇，实验结果见表 2.

表 2　无水乙醇对硫酸亚铁铵晶体结晶的影响

编号	硫酸亚铁铵溶液/mL	无水乙醇/mL	晶体析出时间/min	晶体形态
1	60.0	1.0	720	无晶体析出
2	60.0	2.0	720	无晶体析出
3	60.0	3.0	120	无晶体析出
4	60.0	4.0	107	有晶体析出
5	60.0	5.0	105	细小粒状
6	60.0	6.0	100	细小粒状
7	60.0	7.0	85	粒状
8	60.0	8.0	80	粒状
9	60.0	9.0	43	粒状
10	60.0	10.0	30	针刺状晶体

实验数据表明，当加入无水乙醇量较少时对晶体析出速率影响较小或几乎无影响，当加入的无水乙醇的体积超过 3.0 mL 时，硫酸亚铁铵晶体结晶速度急剧加快，析出颗粒状晶体; 当加入的无水乙醇的体积与硫酸亚铁铵溶液的体积之比为 1∶6 时，会析出大量的针刺状晶体. 当加入的乙醇量过高时，如 100 毫升的 39 g/100 mL 硫酸亚铁铵溶液中加入无水乙醇约 11.5 ~13.5 mL 时，即迅速会析出针状的晶体. 实验结果表明，硫酸亚铁铵饱和溶液中加入无水乙醇会影响硫酸亚铁铵晶体的结晶速度. 由于乙醇很容易挥发而会带走部分水分，使溶液的饱和度增加，从而加快晶体析出速率. 无水乙醇用量与硫酸亚铁铵晶体析出时间关系见图 1.

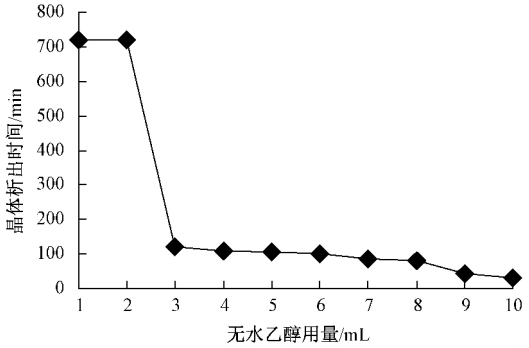


图 1　无水乙醇用量对硫酸亚铁铵晶体结晶速率的影响

3　结　论

硫酸亚铁铵溶液在 pH = 1 ~2 之间，比重为 1.2 g/mL左右，温度为 15 ~20 ℃下，容易析出较大颗粒的晶体，单晶生长速度快，适合硫酸亚铁铵籽晶的生长和单晶的培养. 加入无水乙醇有利于晶体生长; 当加入乙醇量过高时，会析出针状的晶体.

参　考　文　献

[1]　姜述芹，马荔，梁竹梅，等. 硫酸亚铁铵制备实验的改进探索 [J]. 实验室研究与探索，2005，24(7)：18 -19.
[2]　马超平，卢旭晓，邓绍强，等. 硫酸亚铁铵制备的微型实验 [J]. 湛江师范学院学报，2003，24(3)：103 -106.
[3]　汪丰云，王小龙. 硫酸亚铁铵制备的绿色化设计 [J]. 大学化学，2006，21(1)：51 -54.
[4]　陈彦玲，岳淑美，林世威，等. 用绿色化学理念改进硫酸亚铁铵制备实验的探究 [J]. 长春师范学院学报(自然科学版)，2010，29(4)：61 -63.
[5]　中山大学等校. 无机化学实验(第三版) [M]. 北京：高等教育出版社，1992：48 -49.
[6]　苗兰兰，毕小平，葛新，等. 高校化学实验——硫酸亚铁铵的制备工艺 [J]. 山西医科大学学报，2003，34 (2)：167 -168.
[7]　刘加民，高罗以，刘推岗. 硫酸锂大单晶生长的研究 [J]. 山东大学学报(自然科学版)，1981，(4)：86 -97.
[8]　刘加虎，戚万友. 巧制硫酸亚铁铵晶体 [J]. 化学教育，2009，30(1)：70.
[9]　郝保红，黄俊华. 晶体生长机理的研究综述 [J]. 北京石油化工学院学报，2006，14(2)：58 -63.
[10]　燕翔，杨泽望. 制备明矾沉底单晶的实验探究及其工艺品制作 [J]. 甘肃高师学报，2006，11(5)：16 -18.

(下转第 66 页)

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Study on Development of Xiafang Village Tourism, Huairou District in Beijing

Fu Hua

(Resource, Environmental & Tourism College, Capital Normal University, Tourism Plan & Design Institute, Beijing 100048)

Abstract

Xiafang village of Baoshan Town is in the north mountain area of Huairou. This village has a superior natural environment and a relatively complete infrastructure, and chooses agricultural tourism as its leading industry. In the process of tourism development, comprehensive qualities of employers are not high. There are fewer tourism products. The village environment is unsuitable for tourism. In order to promote the sustainable development of the village tourism, this paper suggests that local cultural resources should be utilized to create tourism brand. Employers should be trained to update their tourism business philosophy. Both environmental improvement and protection are quite important.

Key words: Xiafang village, Agriculture tourism, Developing strategy.

(上接第 51 页)

[11] 陈敬中. 现代晶体化学: 理论与方法 [M]. 北京: 高等教育教育出版社, 2001: 240 – 244.

[12] 钱逸泰. 结晶化学导论(第三版) [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2005: 42.

[13] 武汉大学,吉林大学等校编. 无机化学(第三版,下册) [M]. 北京: 高等教育教育出版社, 1994(10): 1013 – 1016.

The Study of Preparation of Ferrous Ammonium Sulphate Single Crystals

Yan Xiang

(Department of Biology and Chemistry, Longnan Teachers College, Chengxian Gansu 742500)

Abstract

The crystalline form of ferrous ammonium sulfate single crystals and crystallization speed were affected by many factors such as concentration, temperature, pH value, solvent and the spaces for crystallization. The influence of such factors for crystallization of the ferrous ammonium sulfate single crystals and the preparation of single crystals were experimental studied.

Key words: ferrous ammonium sulphate, single crystal, crystalline form, crystallization rate, external factors.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net