

Sascha Lange, Steffen Gudenschwager

Einleitung & Synthese

In den Bildungsstandards Chemie^[1] werden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen als eines der vier wesentlichen Basiskonzepte genannt. Ein Bereich, in dem Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sich als bedeutsam darstellen, sind ionische Verbindungen und die Ausbildung von Kristallen. Kristalle unter Verwendung von Substanzen, die auch im Chemieunterricht eingesetzt werden dürfen, zu züchten, gelingt mit Hilfe von Eisen(III)hydroxid und Oxalsäure.

Aus der allgemeinen Reaktion von stöchiometrischen Mengen Eisen(III)hydroxid mit Oxalsäure und Zusatz von Alkalilauge [vgl. Abb. 1–3] im Verhältnis 1:3:3 lassen sich die Verbindungen $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ unter Rühren und Erhitzen erhalten^[2–4].

Die Reaktion lässt sich gut mit dem bloßem Auge verfolgen, da es zu einem eindrucksvollen Farbumschlag von rost-rot nach hell grün kommt [Abb. 4–6].



Abb. 1: $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Abb. 2: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Abb. 3: KOH



Abb. 4: Start der Reaktion



Abb. 5: Nach 1. Filtration

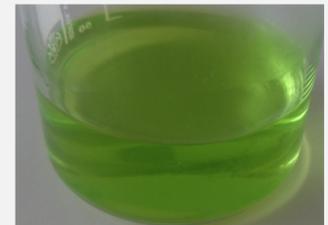


Abb. 6: Nach 2. Filtration

Lithium

Aus den Ansätzen konnten Impfkristalle von $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden [Abb. 7]. Die Verbindung zeigt im Vergleich die schnellste Wachstumsrate aller drei Verbindungen, gleichzeitig ist die größte Anfälligkeit für die Ausbildung von Verwachsungen zu beobachten, was in Abbildung 8 zu erkennen ist.

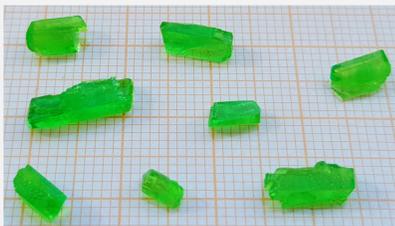


Abb. 7: Impfkristalle von $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

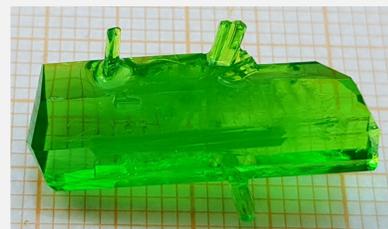


Abb. 8: Kristall von $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach 7 Tagen

Natrium

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bildet sehr schöne Impfkristalle [Abb. 9] aus und weist eine moderate Wachstumsgeschwindigkeit auf. Dabei zeigen die gebildeten Kristalle ein fehlerarmes Wachstum, was in der Qualität des Kristalls auf Abbildung 10 zu sehen ist.



Abb. 9: Impfkristalle von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Abb. 10: Kristall von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach 15 Tagen

Kalium

Die qualitativ hochwertigsten Impfkristalle wurden von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten [Abb. 11]. Die Kristalle der Verbindung wachsen im Vergleich relativ langsam, aber zeigen dabei die niedrigste Anfälligkeit gegenüber der Ausbildung von Verwachsungen, was zu eindrucksvollen Kristallen [vgl. Abb. 12] führt.

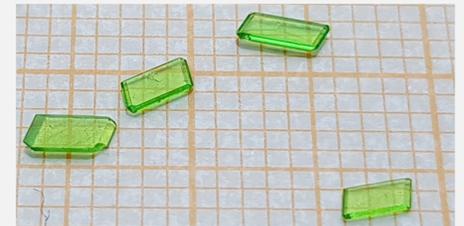


Abb. 11: Impfkristalle von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



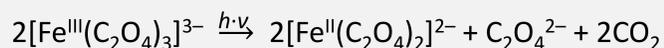
Abb. 12: Kristalle von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nach 30 Tagen

Wachstumsgeschwindigkeit

Qualität der Kristalle

Photoreduktion

Alle hier vorgestellten Verbindungen sind lichtempfindlich in Lösung. Durch Exposition mit Sonnenlicht kommt es zur Photoreduktion des Fe^{3+} und somit zur Bildung von Fe^{2+} und Kohlenstoffdioxid^[5].



Dies ist an der Farbänderung von grün zu gelb und dem Zerfall der Kristalle zu beobachten. Abbildung 13 zeigt eine der Verbindungen vor und Abbildung 14 nach der Photoreduktion.

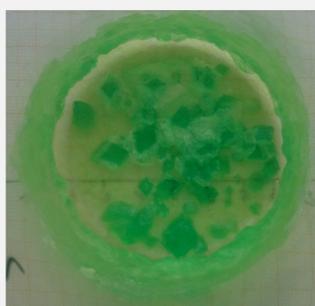


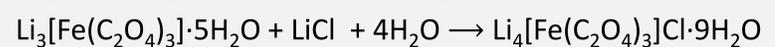
Abb. 13: gebildete Kristalle von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Abb. 14: durch Photoreduktion zerstörte Kristalle von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ausblick

Durch stöchiometrische Zugabe von LiCl zu einer Lösung von $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bildet sich $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aus^[6].



Diese Reaktion ist verbunden mit einer radikalen Änderung des Habitus. Abbildung 15 & 16 zeigen die Impfkristalle, die in Form eines trigonalen Prismas vorliegen. Dieses Thema ist jedoch noch Gegenstand aktueller Experimente und soll im weiteren Verlauf auf die Gruppenhomologen übertragen werden.

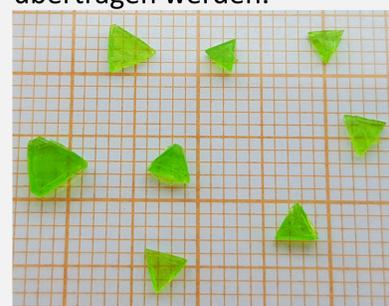


Abb. 15: Impfkristalle von $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ nach 8 Tagen

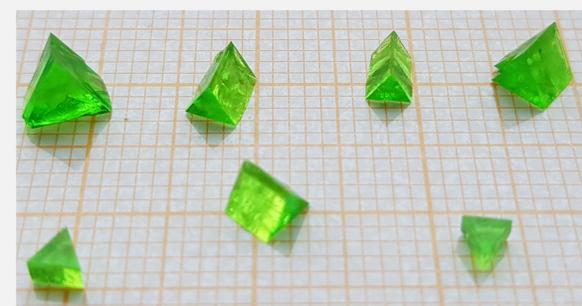


Abb. 16: Impfkristalle von $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ nach 13 Tagen

Sascha Lange
Dr. Steffen Gudenschwager

Auf dem Campus 1
24943 Flensburg

Steffen.Gudenschwager@uni-flensburg.de

Literatur:

[1] Ministerium für Schule und Berufsbildung des Landes Schleswig-Holstein: Fachanforderungen Chemie. (2016) 15. [2] J. P. Declercq, J. Feneau-Dupont, J. Ladrerie: Crystal structure and Mössbauer study of trithium iron(III) trioxalate pentahydrate. Polyhedron (1995) 14, 1943–1952. [3] D. Armentano, G. de Munno, F. Lloret, M. Julve: Bis and tris(oxalato)ferrate(III) complexes as precursors of polynuclear compounds. CrystEngComm (2005) 7, 57–66. [4] P. Herpin: Structure cristalline des trioxalates complexes de potassium. Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. (1958) 81, 245–256. [5] I. P. Pozdnyakov, O. V. Kel, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, N. M. Bazhin: New Insight into Photochemistry of Ferrioxalate. J. Phys. Chem. A (2008) 112, 8316–8322. [6] J. P. Declercq, J. Feneau-Dupont, J. Ladrerie: Crystal structure and Mössbauer study of trithium iron (III) trioxalate pentahydrate. Polyhedron (1993) 12, 1031–1037.