Kaliumtris(oxalato)ferrat(III) trihydrat

Experimental chemistry

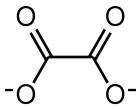
Michell J. Sienko and Robert A. Plane, McGraw-Hill, 1972, s. 165

Formål

I dette forsøg fremstilles komplekset tris(oxalato)ferrat(III). Det fældes og isoleres som et kaliumsalt. I løbet af forsøget ses fire forskelligt farvede jernforbindelser.

Teori

Oxalat, $C_2O_4{}^{2-}$, vist i figur 1, er en bidentat ligand. Den danner komplekser med en lang række metalioner. Komplekset tris(oxalato)ferrat(III) er interessant fordi det er lysfølsomt, og man bruger det som en standard i aktinometri.



Figur 1: Oxalat er en bidentat ligand.

For at fremstille komplekset tris(oxalato)ferrat(III) skal man igennem følgende tre reaktioner. Det er en lidt lang syntese, det kan derfor være en god idé, hele tiden at være klar til næste trin.

$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + C_2O_4H_2 \longrightarrow FeC_2O_4(s) + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 \quad (1)$$

$$2\,Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,HO^- \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + 3\,C_2O_4H_2 \longrightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + 6\,H^+ \quad (3)$$

Produktet i reaktion 3 fældes som kaliumtris(oxalato)ferrat(III) trihydrat, dvs $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3\,H_2O$.

Eksperimentelt

1.a 5,10 g ammonium jern(II)sulfat hexahydrat opløses i 15 mL vand i en 100 mL konisk kolbe. Opløsningen gøres sur med 2-3 dråber 2 M svovlsyre.

I surt miljø oxideres jern(II) ikke til jern(III) af luftens ilt.

1.b Der tilsættes herefter 50 mL 0,5 M oxalsyre, og opløsningen opvarmes til lige under kogepunktet under omrøring.

Ved høj temperatur samler krystallerne sig, så dekantering er lettere.

1.c Reaktionsblandingen køles nu til stuetemperatur og det udfældede jern(II)oxalat isoleres ved dekantering.

1.d Produktet vaskes 2x med 20 mL varmt vand, som hver gang dekanteres fra.

Ved dekanteringen fjernes $(NH_4)_2SO_4$ og H_2SO_4.

2.a Tilsæt nu 20 mL 1 M kaliumoxalat og varm reaktionsblandingen op til 40 °C.

2.b Herefter tilsættes 20 mL 3% hydrogenperoxid dråbevist, idet man skal passe på at temperaturen ikke overstiger 50 °C, da hydrogenperoxid ellers kan oxidere oxalat til CO_2. Hvis reaktionen på et tidspunkt begynder at udvikle gas, standses tilsætningen idet al

jern(II) er omdannet til jern(III) og yderligere H_2O_2 blot vil oxidere oxalat.

3.a Reaktionsblandingen opvarmes til ca 80 °C og der tilsættes 8 mL 0,5 M oxalsyre.

Ved opvarmningen spaltes evt overskydende hydrogenperoxid.

3.b Der tilsættes herefter yderligere 8 mL 0,5 M oxalsyre dråbevist. Reaktionsblandingen bør blive helt klar.

3.c Hvis der fortsat er lidt uopløst jern(III)hydroxid tilsættes yderligere 1 mL 0,5 M oxalsyre. Er opløsningen efter dette stadig ikke klar, filtreres den ned i en ny 100 mL konisk kolbe.

3.d Langsomt og under omrøring tilsættes nu 15 mL ethanol, hvorefter opløsningen stilles i køleskab til næste gang, hvor de nu udfældede krystaller af kalium tris(oxalato)ferrat(III) trihydrat isoleres ved sugefiltrering. Vask krystallerne på filteret med 2x 10 mL kold ethanol.

Tilsætning af ethanol gør blandingen mindre polær, så opløseligheden af produktet falder.

Efterbehandling

1. Hvilke jernforbindelser havde hvilke farver i forsøget?
2. Tegn strukturen af tris(oxalato)ferrat(III). Hvordan er d-orbitalopsplitningen for denne geometri?
3. Tris(oxalato)ferrat(III) er et høj-spin kompleks. Udfyld orbitalenergidiagrammet for høj-spin jern(III).
4. Tjek alle stofmængderne og beregn det teoretiske og procentvise udbytte.
5. Beregn atomøkonomien ved syntesen.
6. Hvorfor tilsættes ethanol til blandingen i trin 3.d?