

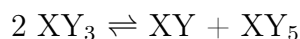
Darstellung von Kaliumtetrachloroiodat(III) $\text{K}[\text{ICl}_4]$

ANDREAS J. WAGNER

29. Juli 2004

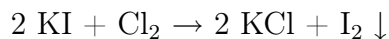
1 Theorie

Die Elemente der 17. Gruppe, die *Halogene*, treten in organischen und vielen anorganischen Verbindungen fast ausschließlich univalent auf. Untereinander sind sie jedoch in der Lage, neben den häufigen Oxidationsstufen -I auch die positiven Stufen +I, +III, +V und im Falle des Iods sogar +VII zu erreichen. Da es sich bei den Halogenen um Hauptgruppenelemente handelt, werden die Valenzelektronen nur paarweise abgegeben, weshalb keine Oxidationsstufen von +IV oder +II auftreten. Das Oxidationsvermögen der Halogene *sinkt* vom F über Cl und Br zum I, weshalb ein Halogenatom nur von seinen leichteren Homologen oxidiert werden kann. Daher existieren Verbindungen wie ICl_3 und BrF_3 , nicht jedoch etwa FCl_5 . Ein weiterer Faktor für die Stabilität einer Interhalogenverbindung ist der Radius der beteiligten Elemente. So kann nur das Iod aufgrund seines großen Atomradius 7-fache Koordination erreichen, so im IF_7 -Molekül¹, es existiert aber auch eine kubisch antiprismatische Struktur mit 8-fach koordiniertem I-Atom im $[\text{IF}_8]^-$ -Anion. Generell besitzen XY_3 -Interhalogene T-förmige Anordnung, XY_5 -Spezies sind quadratisch-pyramidal angeordnet. Das IF_7 besitzt die Struktur einer pentagonalen Bipyramide und bildet *nicht* wie viele andere ZL_7 -Verbindungen einen überkappten Oktaeder aus. Je weiter entfernt im PSE die Halogene X und Y sind, desto instabiler sind deren Verbindungen miteinander gegen Disproportionierung:

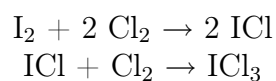


¹Dies ist allerdings nur mit dem relativ kleinen Substituenten F möglich.

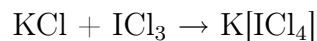
Im beschriebenen Versuch ist es das Ziel, das Tetrachloriodat(III)-Anion $[\text{ICl}_4]^-$ darzustellen, welches quadratisch-planare Struktur besitzt. Experimentell gelingt dies über die Reaktion von Kaliumiodid mit einem Überschuss elementaren Chlors in wässriger Lösung. Zunächst wird Iodid in Gegenwart von Cl_2 zu elementarem I_2 oxidiert:



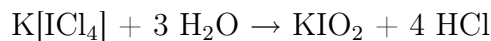
Bei weiterem Einleiten von Chlorgas wird I_2 über die Zwischenstufe des ICl zu ICl_3 oxidiert:



Eine Weiterreaktion zu ICl_5 ist nicht möglich, da aufgrund sterischer Hinderung Iod nicht von 5 Chlor-Atomen umgeben werden kann. Das ICl_3 reagiert mit dem im ersten Schritt gebildeten KCl zu $\text{K}[\text{ICl}_4]$:



Kaliumtetrachloriodat(III) ist hydrolyseempfindlich. Bei Anwesenheit von H_2O reagiert es zu Kaliumiodit und Chlorwasserstoff:



Um dieser Abbaureaktion entgegenzuwirken, wird die Umsetzung in salzsaurer Lösung durchgeführt.

2 Durchführung

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 1 gezeigt:

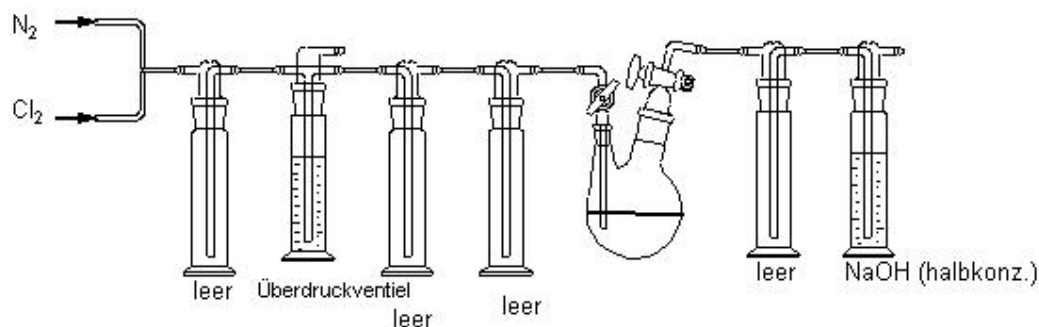


Abbildung 1: Versuchsaufbau.

Die Waschflasche mit halbkonz. NaOH(aq) dient zur Unschädlichmachung des Chlors gemäß



In einem Schlenkcolben werden 1,07 g KI (6,5 mmol) in halbkonz. HCl gerade gelöst; die Lösung zeigt schwach gelbliche Farbe. Die Apparatur wird mit N₂ gespült und anschließend der Stickstoffstrom durch Cl₂-Gas ersetzt. Beim Einleiten des Chlors in das Reaktionsgefäß beginnt dunkelbraunes I₂ auszufallen, welches nach ca. 1 - 2 Minuten wieder in Lösung geht. Zeitgleich mit dem Auflösen des Iods scheiden sich hellgelbe, nadelförmige Kristalle an der Wand des Kolbens ab. Nach ca. 10 Minuten ist die Fällung beendet und der Cl₂-Strom wird abgestellt. Die Kristalle werden abgesaugt und im Vakuumexsikkator über CaCl₂ über Nacht getrocknet. Wägung ergab eine Produktmasse von **1,39 g (4,5 mmol)**, was einer Ausbeute von **69,6 %** entspricht.

3 Analytik

Zur Identifikation des Produktes wurde ein Raman-Vibrationsspektrum aufgenommen, welches in Abbildung 2 zu sehen ist.

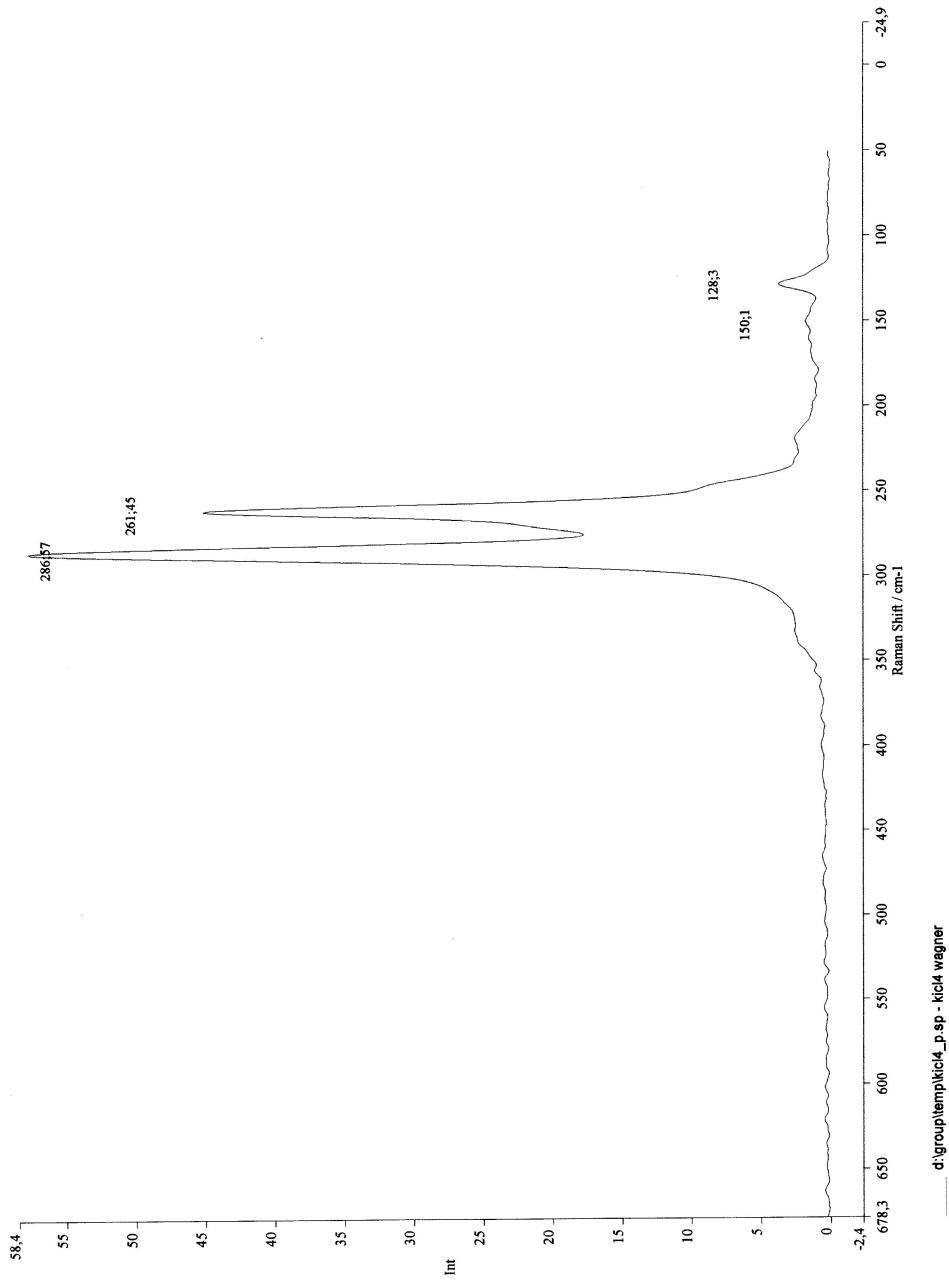


Abbildung 2: Raman-Vibrationspektrum.

Ein Vergleich der Signale mit den Referenzwerten nach [3] ist in Tabelle 1 aufgeführt:

gemessenes Signal [cm^{-1}]	Referenzwert [cm^{-1}]
286	288
261	261
128	128

Tabelle 1: Spektrenvergleich.

Die überaus exakte Übereinstimmung mit den Werten nach [3] beweist die Anwesenheit von $\text{K}[\text{ICl}_4]$.

4 Toxikologie

4.1 Kaliumiodid KI

Die Substanz ist physiologisch unbedenklich.

4.2 Chlor Cl₂

Gefahrensymbole: T - Giftig

- R 23-36/37/38-50

- S 9-45

4.3 Salzsäure HCl(aq)

Gefahrensymbole: C - Ätzend

- R 34-37

- S 26-36/37/39-45

Literatur

- [1] A.F.HOLLEMAN, E.WIBERG:
Lehrbuch der Anorganischen Chemie **101. Aufl.** [1995] 465/471
- [2] E.RIEDEL:
Anorganische Chemie **5. Aufl.** [2002] 399 ff.
- [3] K.NAKAMOTO:
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds
145