

Versuch 3 – Interhalogenverbindungen; Präparat: ICl_3

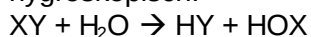
Betreut von S. Herler

Theorie

Interhalogenverbindungen sind Verbindungen zwischen, eigentlich nicht zwangsweise verschiedenen Elementen der 7. Hauptgruppe des PSE; die reinen Elemente werden hier allerdings oft außen vor gelassen.

Interhalogene mit verschiedenen Elementen treten generell in den Zusammensetzungen XY , XY_3 , XY_5 und XY_7 auf, was durch elektronische Konfiguration leicht zu erklären ist. Hierbei ist X immer das schwere, elektropositivere Zentralatom gemäß dem VSEPR-Modell. Alle Interhalogenverbindungen sind typisch kovalent, sehr reaktiv und werden meist aus den Elementen synthetisiert.

Vom Typ XY sind alle Zusammensetzungen bekannt. Disproportionierungsneigung (z.B. $3\text{BrF} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{BrF}_3$), Smp/Sdp und Reaktionsfähigkeit wachsen mit größerem Abstand im PSE, weil mit wachsenden Größenunterschieden die Orbitalüberlappung schlechter und somit die Bindungsstärken geringer werden. Sie werden aus den Elementen synthetisiert und sind hygroskopisch:



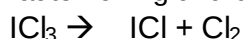
Bereits ab Oxidationszahl +3 eignet sich fast nur noch Fluor als Ligand, da das Zentralatom bereits so viel Größe verloren hat, dass nur noch drei kleine Liganden binden kann; die einzige Ausnahme - von Astat mal abgesehen - bildet das große Iodatom, das noch genug Platz für drei Chloridliganden bietet. XY_3 -Verbindungen sind, abgesehen vom $(\text{ICl}_3)_2$ -Dimer, T-förmig gebaut (VSEPR: "Trigonale Pyramide"), da die beiden Lone Pairs in dieser Position am meisten Platz finden, und werden durch Addition eines Y_2 -Moleküls unter Temperatur- oder Druckerhöhung hergestellt. Die Additionsreaktion läuft mit steigender Masse des Zentralatoms X besser ab, und wird auch mit sinkender Masse Y schneller.

Verbindungen der Form XY_5 haben die Geometrie quadratischer Pyramiden; nur Br, Cl und I sind Zentralatome, nur F Ligand, weil die Promotionsenergie der Elektronen von Cl zu I abnimmt; deswegen nimmt auch die thermodynamische Stabilität von Cl zu I ab. IF_7 , die einzige Interhalogenverbindung der Form XY_7 die kein Astat enthält, bildet eine pentagonale Bipyramide.

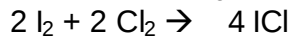
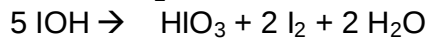
Interhalogene werden generell als Oxidations- und Halogenierungsmittel verwendet, z.B. F-substituierte als Fluorierungsmittel in der Kerntechnik. Bekannt sind auch viele Interhalogenidionen, wie sie z.B. bei der Autoprotolyse von $\text{BrF}_3 \rightarrow \text{BrF}_2^+ + \text{BrF}_4^-$ auftreten.

Versuch

Im Versuch soll die Verbindung ICl_3 hergestellt werden. ICl_3 liegt immer als verzerrt quadratisch-planares Dimer $(\text{ICl}_3)_2$ vor, da Chlorid als Lewis-Säure gegenüber I wirkt. Es ist verzerrt rautenförmig und bildet gelbe Nadeln, die oberhalb von 77°C dissoziieren:



Außerdem ist sie äußerst hygroskopisch. Dieser Vorgang beschleunigt die Zersetzung:



Zusammengefasst:



Selbst im trockenen Zustand ist das ICl_3 aufgrund der geringfügigen Eigendissoziation schon leicht dissoziiert.



Zur Darstellung wird Chlor über vorher gemörsertes Jod geleitet. Dazu ist folgender Versuchsaufbau nötig: Chlorbombe-Überdruckventil mit Paraffinöl, Waschflasche, konz. Schwefelsäure zum Trocknen, Waschflasche, Ampulle mit Iod, Waschflasche, 6m NaOH zum Umsetzen von nicht verbrauchtem Chlor in hypochlorige Säure. Zum Testen der Schlauchverbindungen wird kurz Stickstoff durch die Apparatur geleitet, dann eine Stunde lang Chlor. Dieses kondensiert über dem Iod und bildet zunächst ICl , dann ICl_3 , welches in Form von gelben Nadeln auskristallisiert. Die Ampulle muss dazu immer auf -78°C gehalten werden, was durch Kühlung mit Aceton/Flüssigstickstoff sichergestellt wurde.

ICl_3 sublimiert allerdings schon bei Zimmertemperatur; deswegen muss die Ampulle auch gegen Ende des Versuchs noch auf Eis gehalten werden; durch die geringe Temperaturerhöhung soll das überschüssige Chlor ausgetrieben werden.

Am Ende des Versuchs wird die Ampulle abgeschmolzen. Dabei zerfielen die Kristalle in eine braune, ölige Masse, die durch Kühlung allerdings wieder teilweise auskristallisiert. Die Raman-Spektroskopie des Präparates zeigt deutlich zwei Peaks bei 344 und $\sim 314 \text{ cm}^{-1}$, die auch in der Literatur genannt werden. Die Peaks bei etwas größeren Wellenlängen haben keine nennenswerte Intensität mehr und ihre Lage kann am Ausdruck nicht sehr gut abgelesen werden; sie könnten aber von ICl_2^+ (Literaturwert 147 cm^{-1}), ICl_2^- (LW 210 cm^{-1}) oder auch I_2 (LW 207 cm^{-1}) stammen.

Eine Ausbeuterechnung muss an dieser Stelle allerdings entfallen, da sich durch das Abschmelzen der Ampulle natürlich deren Masse änderte und die abgeschmolzenen Stücke leider verworfen wurden.

Toxizität

Cl_2 : R 23, 36/37/38, 50 ; S 1/ 2, 9, 45, 61

Giftig beim Einatmen

reizt die Augen, Atmungsorgane und Haut

für Kinder unzugänglich aufbewahren

Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren

bei Unfall oder Unwohlsein sofort einen Arzt hinzuziehen.

Freisetzung in die Umwelt vermeiden

I_2 : R 20/21 ; S 2, 23, 25

gesundheitsschädlich beim Einatmen und Berührung mit der Haut

für Kinder unzugänglich aufbewahren

Dampf nicht einatmen

Berührung mit den Augen vermeiden.

ICl_3 : sehr giftig

Dampf reizt zu Tränen und Husten

wirkt stark ätzend auf die Haut

Aceton: R 11 ; S 2, 9, 16, 23, 33

Leichtentzündlich

für Kinder unzugänglich aufbewahren

Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren

Dampf nicht einatmen

Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen

Literatur

- Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage; Walter de Gruyter Verlag / Berlin 1995; S.465 - 471

- Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Jod; Verlag Chemie / Weinheim 1972

- Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Auflage, Band 1; Ferdinand Enke Verlag / Stuttgart 1972; S. 305

-Riedel, Anorganische Chemie, 5.Auflage; Walter de Gruyter Verlag / Berlin 2002; S.406ff.

-Weidlein-Müller-Dehnicke, Schwingungsfrequenzen, 4.Auflage; Thieme Verlag / Stuttgart 1981

Anhang

-Raman-Spektroskopie des Präparates