

Assistent: O.Schön

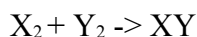
PRAKTIKUM ANORGANISCHE CHEMIE II

INTERHALOGENE: ICl₃

1. Theorie

Verbindungen der Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod untereinander werden als Interhalogene bezeichnet. Von den typisch kovalenten Verbindungen gibt es Moleküle der Zusammensetzungen XY, XY₃, XY₅ und XY₇, in denen das elektropositive Halogen X die Oxidationszahlen +1, +3, +5 bzw. +7 und das elektronegativere Halogen Y die Oxidationszahl -1 annimmt. Interhalogene sind allgemein sehr reaktive Substanzen, die als Oxidationsmittel und Halogenüberträger Verwendung finden.

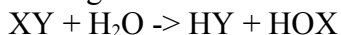
Von den Verbindungen XY sind alle Kombinationen bekannt. Dargestellt werden sie allgemein aus den Elementen:



Dabei ist das schwerere Halogen elektropositiv, das leichtere elektronegativ polarisiert. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine α -Addition, die symmetrierlaubt ist und somit rasch abläuft.

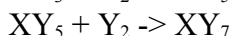
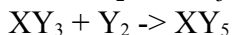
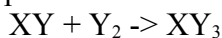
Ihre physikalischen Eigenschaften liegen zwischen denen der Elemente. Die Schmelzpunkte, Siedepunkte und Farben nehmen mit den Atommassen der Halogene zu. So variiert der Schmelzpunkt von -155,6°C beim ClF bis zu +41°C beim IBr. Die Siedepunkte der Verbindungen betragen zwischen -101,1°C und +116°C und deren Farben reichen von farblos bis schwarz.

Die Neigung zur Disproportionierung und die Reaktionsfähigkeit steigen mit dem Abstand der Halogene im Periodensystem an. So ist ClF disproportionierungsstabil, während Bromfluorid schon zu Brom und BrF₃ zerfällt. IF disproportioniert schließlich zu Jod und IF₅. Eine weitere Reaktion, die auftreten kann ist der Zerfall in die Elemente. Die Zerfallsneigung wächst in der Reihe ClF < ICl < BrF < BrCl an. Mit Wasser reagieren alle Interhalogene wie die Halogene selbst unter Disproportionierung in Halogenwasserstoff und hypohalogenige Säure.



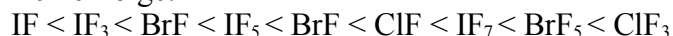
Dabei bildet das elektronegativere Atom den Halogenwasserstoff.

Mehratomige Interhalogene entstehen durch die Einwirkung von überschüssigen Halogenen auf Interhalogene bei bestimmten Temperaturen und Drücken.



Dabei steigt die Neigung zur Bildung höherer Halogenide mit zunehmender Masse von X und abnehmender Masse von Y an. So bildet Iod die Fluoride IF₃, IF₅, und IF₇, Brom und Chlor nur noch die Fluoride XF₃ und XF₅, während von den Chloriden nur das höhere Halogen ICl₃

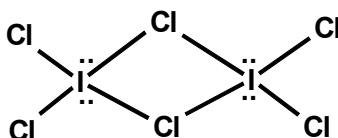
bekannt ist. Von den Bromiden ist kein höheres Interhalogen bekannt. Der Grund dafür liegt einerseits an der zunehmenden Atomgröße von Fluor zum Iod, wodurch mehr Substituenten um den Atomkern Platz finden, andererseits in der abnehmenden Fähigkeit zur Stabilisierung von hohen Oxidationsstufen. Die Fluorierungs- und Oxidationstendenz steigt mit zunehmendem Fluorgehalt und mit abnehmender Masse des Zentralatoms an. Eine Ausnahme bildet das ClF_5 , dessen Reaktionen kinetisch gehemmt sind. Somit ergibt sich die Reihenfolge:



Industrielle Bedeutung hat vor allem das Chlortrifluorid, das zur Trennung von Uran-Plutonium-Spaltprodukten verwendet werden kann. Außerdem dienen BrF_3 und IF_5 neben ClF als Fluorierungsmittel.

Die Struktur der Fluoride lässt sich mit dem VSEPR-Modell erklären. Die Moleküle XF_3 haben den Molekültyp AB_3E_2 und sind somit T-förmig. Entsprechend bilden die Verbindungen XF_5 quadratische Pyramiden und XF_7 pentagonale Bipyramiden.

ICl_3 existiert dagegen nur in einer dimeren Form als I_2Cl_6 , die auch bei ClF_3 und IF_3 unter höherem Druck in der Gasphase existieren.

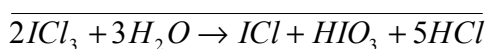
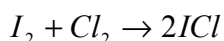
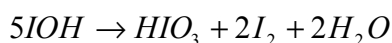
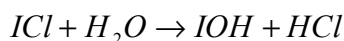
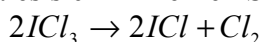


Dabei sind die Jodatome verzerrt quadratisch planar von 4 Chloratomen umgeben. Die freien Elektronenpaare des Jods sind diagonal orientiert. Die Struktur entsteht dadurch, dass das Jodatom eines ICl_3 Moleküls als Lewisäure gegenüber einem Chloratom eines weiteren ICl_3 Atoms wirkt. Die Abstände zwischen den mittleren Chloratomen und Jod betragen $2,38\text{\AA}$, zwischen den Äußerer und Jod $2,68\text{\AA}$. Die Winkel betragen 84° innen und 94° außen.

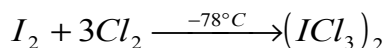
Das Jodtrichlorid, das 1814 von Davy entdeckt wurde, kristallisiert in gelben Nadeln aus. Bei 16 bar beträgt der Schmelzpunkt 101°C . Die Verbindung ist schon bei Raumtemperatur leicht flüchtig und zersetzt sich bei 77°C vollständig nach:



Da es sich um eine stark hygroskopische Substanz handelt, muss es unter Schutzgas gelagert werden. Mit Wasser zersetzt es sich in mehrten Stufen zu ICl , Jodsäure und HCl .



Die Darstellung erfolgt aus den Elementen. Dabei wird unter Außenkühlung und einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff ein Überschuss Chlor auf das Jod kondensiert, das zum ICl_3 reagiert.

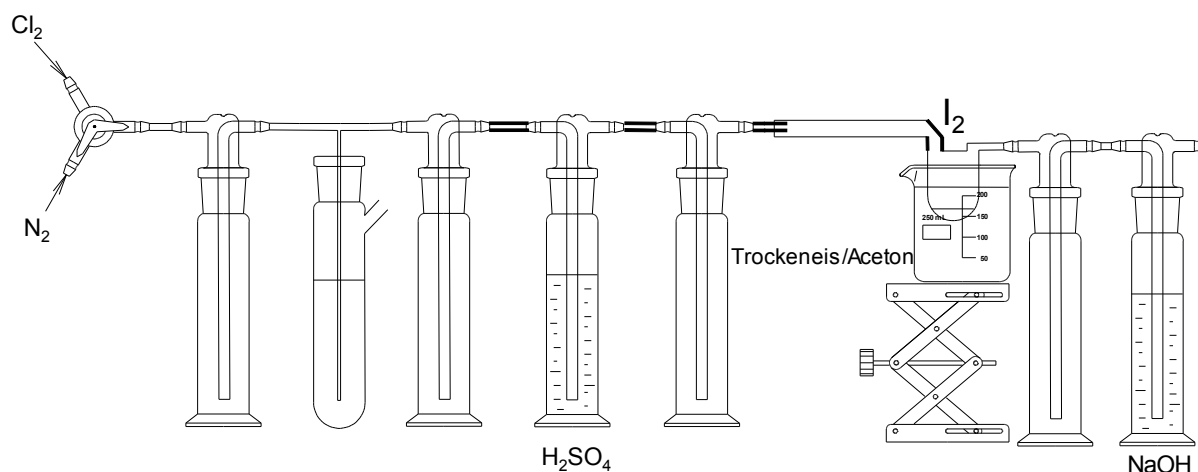


Neben den Interhalogenen sind auch deren Ionen bekannt. Dargestellt werden sie aus den Interhalogenen und Halogenidionen-Akzeptoren bzw. -Donatoren. Diese sind z.B. AgF bzw. PF_5 . Die Anionen zersetzen sich thermisch unter Abspaltung von Halogeniden. Außerdem dissoziieren die Interhalogene in geringem Umfang im flüssigen Zustand. Im Falle des ICl_3 ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Mit Ausnahme des Fluors können Halogene auch mit den entsprechenden Halogeniden zu Polyhalogeniden reagieren. Außerdem können auch andere Halogenide gebunden werden.

2. Versuchsdurchführung



Die für den Versuch benötigten Glasgeräte werden einen Tag vor der eigentlichen Durchführung des Versuchs in den Trockenschrank gelegt und dort über Nacht getrocknet. Die benötigte Menge an Jod (1g) wird im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Am Versuchstag wird zuerst das Iod in die Ampulle, welche durch ein Ethanol-Trockeneis Gemisch gekühlt wird, eingebracht. Anschließend wird durch die Versuchsapparatur einige Minuten lang N_2 -Schutzgas geleitet, um die Apparatur von eventuell vorhandenem Wasser zu befreien. Dazu dient ebenfalls die konzentrierte Schwefelsäure in der Waschflasche. Danach wird für etwa eine Stunde Cl_2 -Gas über das Iod geleitet. Durch die Kühlung kondensiert das Chlorgas in der Ampulle als gelbgrüne Flüssigkeit. Schon jetzt lässt sich am Rand der Ampulle feststellen dass eine Reaktion eintritt, da dort wo Jodpartikel am Glas der Ampulle hängen eine Orange-Färbung eintritt. Nachdem das Iod etwa 1cm hoch mit kondensiertem Cl_2 bedeckt ist, wird die Chlorzufuhr abgestellt und langsam mit N_2 überströmt. Die Kühlung wird hierfür beibehalten, um eine quantitative Umsetzung zu erhalten. Nach einer Stunde wird kein weiteres Trockeneis mehr in die Kühlung gegeben. Dadurch wird gewährleistet, dass die Ampulle sich langsam erwärmt. Durch die Erwärmung wird das überschüssige Chlor vertrieben und in der nachgeschalteten Natronlauge zersetzt.

Dabei disproportioniert das Chlor gemäß folgender Reaktionsgleichung.



Sobald das Chlor vollständig vertrieben wurde, wird die Ampulle unter N_2 -Gas an beiden Enden abgeschmolzen.

3. Produkt

– Gelbe Kristalle

Bei Raumtemperatur erfolgt bereits leichte Zersetzung und die Ampulle füllt sich mit einem gelben Gas. Eine Ausbeutebestimmung in der Glasampulle ist nicht möglich. Zur Untersuchung wird ein Ramanspektrum aufgenommen. Die drei größten Peaks stimmen mit den Literaturwerten überein, die Kleineren kommen von Verunreinigungen des Produkts zustande.

4. Toxikologie

Cl₂:



R 23-36/37/38-50

S 1/2-9-45-61

I₂: Giftklasse: 2 – sehr starke Gifte



R 20/21-50

S 23.2-25-61

ICl₃: Giftklasse: 2 – sehr starke Gifte



R 34-37

S 26-36/37/39-45

Ethanol: Giftklasse: F - Giftklassenfrei



R 11

S 7-16

NaOH: Giftklasse: 3 –starke Gifte



R 34

S 26-36/37/39-45

H₂SO₄: Giftklasse: 2 – sehr starke Gifte



R 35

S 26-30-45

5. Literatur

Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, S.619-625

Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3.Auflage, Bd.I, S305

Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101.Auflage, S.465-471