

Präparatgruppe 4: Interhalogenverbindung

Präparat: $\text{KI}_3(\cdot\text{H}_2\text{O})$

Theorie: VSEPR-Modell

Da sich die Strukturen der meisten Interhalogene mit dem VSEPR-Modell (valence shell electron pair repulsion) erklären lassen, wird dieses zunächst in Grundzügen erläutert.

Dieses Modell zur Deutung der Molekülgeometrie von Gillespie und Nyholm beruht auf folgenden Prinzipien:

In den Molekülen des Typs ZL_n ordnen sich die Elektronenpaare in der Valenzschale des Zentralatoms so an, daß der Abstand möglichst groß und dadurch die gegenseitige Abstoßung möglichst klein wird. Sind freie Elektronenpaare vorhanden (Typ ZL_nE_m), müssen v.a. diese den größten Abstand haben; dies liegt daran, daß sich die freien Elektronenpaare im Gegensatz zu den bindenden im Feld nur eines Atomkerns befinden. Sie beanspruchen also mehr Raum und verringern dadurch die Bindungswinkel ($\Rightarrow$ verzerrte Strukturen).

Je nach der Gesamtzahl der bindenden und freien Elektronenpaare ergeben sich die folgenden Strukturen:

Anmerkung: Das XeF_8^{2-} hat eigentlich die Konfiguration ZL_8E_1 ; das freie Elektronenpaar wird allerdings in ein s-Orbital gedrängt und ist deshalb stereochemisch nicht aktiv (formal: ZL_8).

Im allgemeinen sinkt die stereochemische Wirksamkeit eines freien Elektronenpaars in Molekülen ZL_nE_1 mit steigender Periodennummer des Zentralatoms innerhalb einer Gruppe (verstärkte Bindung des s-Elektronenpaars an den Elementkern), mit wachsender Koordinationszahl n und mit zunehmendem Platzbedarf der Liganden.

Pentagonal planarer Bau tritt bei Verbindungen mit der allgemeinen Form ZL_5E_2 auf. Verbindungen des Typs ZL_6E_1 haben entweder verzerrt oktaedrische Struktur, wenn das nicht bindende Elektronenpaar stereochemisch wirksam ist (Besetzung einer Dreiecksfläche) oder, wenn dieses nicht stereochemisch wirksam ist, ideal oktaedrische Geometrie (siehe unten).

Interhalogenverbindungen

Interhalogenverbindungen sind Verbindungen aus Halogenen, mit den Formeln XY , XY_3 , XY_5 und XY_7 .

Die zweiatomigen Verbindungen existieren alle: ClF (farbloses Gas), BrF (hellrotes Gas), IF (weißes Pulver), BrCl (dunkelrote Flüssigkeit), ICl (rubinrote Nadeln) und IBr (rotbraune Kristalle). Sie lassen sich aus den Elementen darstellen. Ihre Eigenschaften liegen meist zwischen denen der entsprechenden Halogene. Strukturell bilden sie Hanteln, wie die zugrundeliegenden Elemente. Nur die binären Iodhalogenide sind Feststoffe mit niedrigen Schmelzpunkten, alle anderen sind Gase oder Flüssigkeiten (BrCl) und neigen zum Zerfall in die Elemente. Allgemein sind die Verbindungen des Typs XY sehr reaktiv. Mit Wasser reagieren sie folgendermaßen:
 $\text{XY} + \text{HOH} \rightarrow \text{HX} + \text{HOY}$ (Y ist elektropositiver)

Die mehratomigen Verbindungen, sind alle – bis auf ICl_3 , welches auch bei der Struktur eine Ausnahme macht, denn es liegt als $(\text{ICl}_3)_2$ vor – Fluoride.

Von den vieratomigen Verbindungen sind nur vier bekannt: ClF_3 (farbloses Gas bzw. Flüssigkeit), BrF_3 (gelbe Flüssigkeit), IF_3 (gelber Feststoff) und ICl_3 (Dimer, gelber Feststoff). Die Darstellung von XY_n erfolgt durch Einwirken von überschüssigem Halogen Y_2 auf die binäre Verbindung XY . Sie gehören zu den reaktionsfähigsten chemischen Verbindungen und dienen als Fluorierungsmittel. Bis auf das Dimer, das eine ebene Molekülstruktur hat, mit den freien Elektronenpaaren senkrecht zur Papierebene, besitzen sie – dem VSEPR-Modell entsprechend – eine verzerrt - T-förmige Struktur. Die trigonale Bipyramide ist wegen dem Platzbedarf der freien Elektronenpaare nicht ganz linear.

Von den sechsatomigen Verbindungen sind nur noch drei bekannt: ClF_5 (farbloses Gas), BrF_5 und IF_5 (farblose Flüssigkeit). Sie sind gute Fluorierungsmittel die z.B. auch Kalifeldspat angreifen. Strukturell bilden sie tetragonale Pyramiden, bzw. unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares ein verzerrtes Oktaeder.

Als achttatomiges Interhalogen existiert nur noch IF_7 es bildet eine pentagonale Bipyramide.

Reagiert ein Halogen mit einem Halogenid des selben Elements entstehen Polyhalogenid-Ionen (außer bei Fluor), wie z.B. $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$. I_2 , welches als solches nur sehr schwer löslich in Wasser ist, geht sehr gut in Lösung wenn es mit I^- in Verbindung kommt, da es dann das Triiodidion I_3^- bilden kann. I_3^- hat eine lineare Struktur, was mit der Elektronenpaar-Abstoßungstheorie übereinstimmt.

Es können auch andere Interhalogen-Ionen gebildet werden; sie entstehen durch Addition eines Halogenidiones an eine Interhalogenverbindung oder durch Reaktionen zwischen Molekülen, wobei die Halogenidionen übertragen werden. Interhalogen-Anionen werden durch Kationen wie K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ etc. stabilisiert. Die thermische Stabilität für ein gegebenes Kation nimmt mit dem Symmetriegrad des Polyhalogenid-Anions und der Größe des Zentralatoms zu (Stabilität: $\text{I}_3^- > \text{IBr}_2^- > \text{I}_2\text{Br}^- > \text{Br}_3^-$). Dreiatomige Interhalogen-Anionen sind linear gebaut, fünfatomige haben eine quadratisch-planare Struktur und siebenatomige besitzen, wegen des freien Elektronenpaares, eine oktaedrische Struktur (BrF_6^- und ClF_6^- sind ideal oktaedrisch, IF_6^- ist verzerrt oktaedrisch).

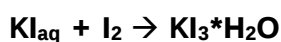
In der Technik finden Interhalogene als stark oxidierend wirkende Fluorierungsmittel Verwendung.

2.1 Struktur

Die Verbindung KI_3 bzw. I_3^- hat, wie oben schon angesprochen, nach dem VSEPR-Modell lineare Struktur; es besitzt die allgemeine Formel AB_2E_3 (A_3E_3). Betrachtet man auch die freien Elektronenpaare, erhält man eine trigonale Bipyramide.

Versuchsdurchführung

Um KI_3 herzustellen, stellt man eine gesättigte, etwa 80°C heiße, wäßrige KI -Lösung her, in die man die stöchiometrisch benötigte Menge I_2 gibt, um das KI vollständig umzusetzen, und zwar nach der Formel:



Man gibt 5g KI in etwa 3ml 80°C heißes Wasser, und gibt danach 7,65g I₂ hinzu. (Je weniger Wasser benutzt wird, umso schneller trocknet das Endprodukt!) Wenn sich alles Iod gelöst hat, kühlt man auf 0°C herunter, und läßt die Lösung im Exsikkator über CaCl₂ oder konz. H₂SO₄ trocknen. Dazu legt man nur ein geringes Vakuum an, da sonst das Iod aus der Verbindung sublimiert, und wiederum nur noch KI zurückbleibt.

Ausbeute

$$5\text{gKI} \equiv 0,0301\text{mol}$$

$$n(\text{theor.KI}_3) = 0,0301\text{mol} \equiv 13,1867\text{g}$$

$$m(\text{theor.KI}_3) = 13,1867\text{g}$$

$$m(\text{exp.}) = 10,8\text{g}$$

$$\text{Ausbeute} = 10,8\text{g}/13,1867\text{g} * 100\% = 81,9\%$$

Eigenschaften

KI₃ ist ein dunkelbrauner, hygroskopischer Stoff, der in Prismen kristallisiert, und bei Zimmertemperatur nur als Monohydrat vorliegt. Er zersetzt sich unter Vakuum und erwärmen in KI und I₂.

Toxikologie

I₂: R-20/21; S-23-25

- R20/21: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen
- S25: Berührung mit den Augen vermeiden

Literatur

- Georg Brauer: Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band 1
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 3.Auflage, S.308
- Holleman/Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie
Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1995, 101.Auflage, S.315ff, S.453ff
- Riedel, Anorganische Chemie, de Gruyter, 3.Auflage, S. 134 ff.