

## Präparatgruppe 5: Wasserfreie Halogenide

### Präparat: AlCl<sub>3</sub>

#### 1. Theorie

Wasserfreie Halogenide sind Verbindungen von Halogenen, die, wie der Name schon sagt, absolut wasserfrei sein müssen, da sie sonst nicht stabil sind, und mit dem Wasser weiterreagieren. Halogene sind sehr reaktive Elemente, mit einer hohen Elektronegativität (EN), die häufig in Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalimetalle vorkommen (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, ...). Das liegt daran, daß Halogene nur noch ein Elektron (e<sup>-</sup>) benötigen, um ihre Edelgasschale zu erreichen. Um dieses Ziel zu erreichen eignen sich die Erdalkali- und Alkalimetalle sehr gut, da sie im Vergleich zu den Halogenen sehr elektropositiv sind, und ihr e<sup>-</sup> leicht abgeben. Da diese Verbindungen Salze sind, werden Halogene auch Salzbildner genannt. Diese Salze bestehen aus Ionen (Ionenverbindung, z.B.: NaCl Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), die ein Ionengitter ausbilden. Sie besitzen einen hohen Schmelzpunkt, und sind meistens sehr gut in polaren Lösungsmitteln löslich.

Andererseits gibt es auch Verbindungen von Halogenen, die unpolar und kovalent sind, wie z.B. CCl<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, PCl<sub>3</sub>, ... . Diese sind gut in unpolaren Lösungsmitteln löslich, und besitzen niedrigere Schmelz- und Siedepunkte als die Halogen-Salze.

Halogene kommen auch oft in Komplexen vor, in denen sie manchmal zum Ladungsausgleich ([Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>), normalerweise aber als einzähniger, anionischer Ligand vorkommen ([Ni(CI)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>).

Halogene kommen häufig als Dimer vor (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>). Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften wie Halogene, nennt man Pseudohalogene bzw. Pseudohalogenide. Sie kommen ebenfalls häufig als Dimer vor, wie (CN)<sub>2</sub> oder (SCN)<sub>2</sub>. Sie bilden mit Silber, Quecksilber und Blei schwerlösliche Salze (z.B.: Ag(CN), Hg<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, Pb(CN)<sub>2</sub>).

#### 4. Eigenschaften von AlCl<sub>3</sub>

AlCl<sub>3</sub> ist ein weißer, äußerst hygroskopischer Stoff, der bei einer Temperatur von 183°C sublimiert. Auch bei Raumtemperatur ist AlCl<sub>3</sub> sehr leicht flüchtig. Wegen seiner starken Affinität zum Wasser muß AlCl<sub>3</sub> unbedingt wasserfrei hergestellt werden, da es sonst einen Aquakomplex bildet:

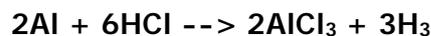


Man erkennt sehr schnell, wenn man nicht absolut wasserfrei gearbeitet hat, denn dann verfärbt sich das weiße  $\text{AlCl}_3$  zum gelben  $[\text{Al}(\text{H}_3\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Die Darstellung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  gelingt nicht durch verdampfen des Hydratwassers von  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\equiv [\text{Al}(\text{H}_3\text{O})_6]\text{Cl}_3)$ , da hierbei Hydrolyse eintritt:



$\text{AlCl}_3$  liegt in festem Zustand in Form von flächenverknüpften  $\text{AlCl}_6$ -Oktaedern vor, was einer Summenformel von  $[\text{AlCl}_3]_x$  entspricht. In der Gasphase liegt es erst als dimeres  $[\text{AlCl}_3]_2$  vor, mit eckenverknüpften  $\text{AlCl}_4$ -Tetraedern, und ab einer Temperatur von etwa  $800^\circ\text{C}$  besteht es nur noch als monomeres, planares  $\text{AlCl}_3$ .

Wir stellen  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{HCl}$  dar, da man bei einer Darstellung mit  $\text{Cl}_2$  wesentlich höhere Temperaturen benötigt. Die  $\text{HCl}$  reagiert mit dem  $\text{Al}$ -Grieß zu  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{H}_2$ .



Da  $\text{H}_2$  entsteht ist darauf zu achten, daß es nicht zu einer Knallgasreaktion kommt! Deshalb vertreibt man den Sauerstoff vorher mit einem  $\text{N}_2$ -Strom, und wegen der Empfindlichkeit des  $\text{AlCl}_3$  muß man vorher auch noch ausheizen, um das restliche Wasser zu entfernen.

### 3. Versuchsaufbau und Durchführung

Um  $\text{AlCl}_3$  herzustellen baut man im Abzug eine Apparatur auf, mit der man entweder  $\text{N}_2$  oder  $\text{HCl}$  durch ein Reaktionsrohr leitet. Dazu benötigt man fünf Waschflaschen, eine mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllt, und ein Überdruckventil mit Paraffin vor dem Reaktionsrohr, und vier Waschflaschen danach, wovon eine mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und eine mit verd.  $\text{NaOH}$  gefüllt sind. Die anderen Waschflaschen sind nur Sicherheitswaschflaschen, die gegen Unterdruck, bzw. Überdruck sichern sollen.

Die Waschflaschen die mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllt sind dienen dazu, das  $\text{HCl}$  zu entwässern, um sicher zu gehen, daß kein Wasser an der Reaktion teilnimmt. Die  $\text{NaOH}$  ist zum neutralisieren der überschüssigen  $\text{HCl}$  da.

Das Reaktionsrohr, an dem ein eisgekühlter Auffangbehälter (Ampulle) für das Sublimat angebracht ist, wird erst etwa 10 Minuten in einem  $\text{N}_2$ -Strom befüllt, um den Sauerstoff und das Wasser aus dem Reaktionsrohr zu treiben, und nach dem Ausheizen wird ein Schiffchen mit  $\text{Al}$ -Grieß in das Reaktionsrohr gegeben. Der  $\text{N}_2$ -Strom ist nötig damit es nicht zu einer Knallgasreaktion, mit dem bei der Reaktion entstehenden  $\text{H}_2$ , kommt.

Danach wird mit einem Bunsenbrenner 2 Stunden lang die  $\text{HCl}$  mit dem  $\text{Al}$ -Grieß zur Reaktion gebracht, in dem man das Reaktionsrohr beheizt. Das entstandene  $\text{AlCl}_3$  wird dann im eisgekühlten Auffangbehälter ausgefroren, und so vom  $\text{H}_2$  getrennt. Am Schluß schweißt man die Ampulle mit einem Gebläsebrenner vom Reaktionsrohr ab, um sicher zu gehen, daß kein Wasser an das  $\text{AlCl}_3$  gelangen kann.

## 4. Toxikologie

$\text{AlCl}_3$ : R-36/38 (Xi=reizend)

HCl: R-23-35; S-9-26-45-36/37/39 (C=ätzend, T=giftig)

$\text{H}_2\text{SO}_4$ : R-35; S-26-30-45 (C=ätzend)

NaOH: R-34; S-26-45-36/37/39 (C=ätzend)

- R23: Giftig beim einatmen
- R34: Verursacht Verätzungen
- R35: Verursacht schwere Verätzungen
- R36/38: Reizt die Augen und die Haut
- S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
- S30: Niemals Wasser hinzugießen
- S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen
- S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

## 6. Literatur

- Georg Brauer: Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band 1  
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 3.Auflage, Band 1
- Holleman/Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie  
Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1995, 101.Auflage
- Römpp: Chemie Lexikon, Band 2  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1990, 9. Auflage
- Jander/Blasius: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie  
S.Hirzel Verlag, Stuttgart, 1995, 14.Auflage