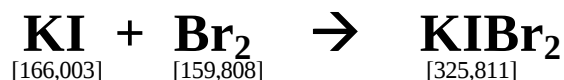


Protokoll

- Darstellung von Kaliumdibromiodat –

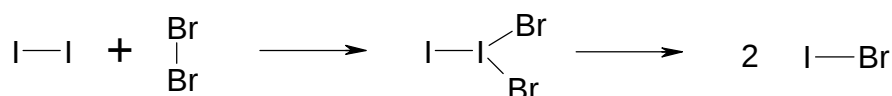


Theoretischer Teil:

Es soll eine Verbindung aus der Klasse der Interhalogenverbindungen hergestellt werden; unterteilt werden diese in zwei Arten:

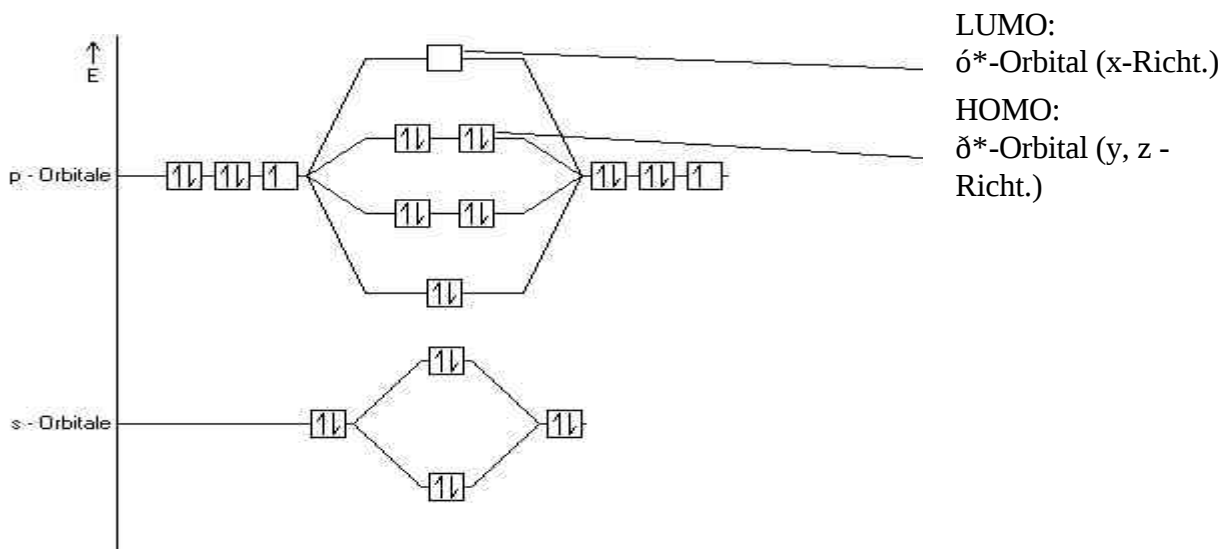
- (a) zweiatomige Interhalogene, XY
- (b) mehratomige Interhalogene, XY_n

Man bekommt die Interhalogene des Typs XY direkt aus der Reaktion der Elemente in der Gasphase, z.B.:

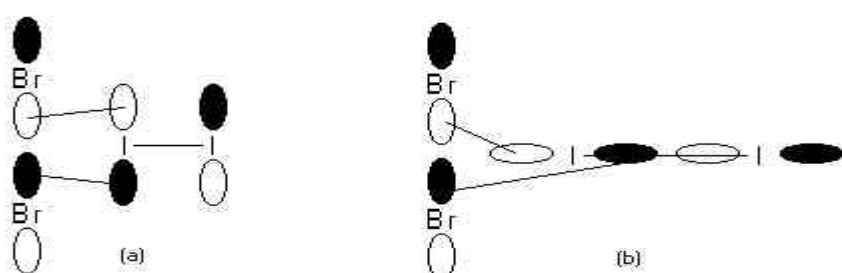


Bei einer solchen „á-Addition“ greift das Iod das Brom von der Seite her kommend an. Ersichtlich wird dies, wenn man die Reaktion als Lewis Säure-Base-Reaktion sieht, bei der das LUMO-Orbital des Reaktionspartners mit der höheren Elektronenaffinität als Lewis-Säure und das HOMO-Orbital des Reaktionspartners mit der niedrigeren Elektronenaffinität als Lewis-Base wirkt.

In dem hier aufgeführten Beispiel müsste man also das HOMO des Iods und das LUMO des Broms betrachten:

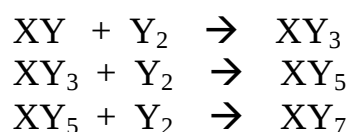


Im Fall des HOMO handelt es sich um ein antibindendes δ^* -Orbital in y- oder z-Richtung, das LUMO ist ein antibindendes σ^* -Orbital, liegt also in x - Richtung. Eine Bindung kann nun nur bei geeigneter Überlappung der Orbitale miteinander zustande kommen. Ist dies sterisch möglich, so bezeichnet man die Überlappung als „symmetrieerlaubt“, ist dem nicht so, so ist die Überlappung symmetrieverboten. Für das Beispiel sei eine solche Überlegung angestellt: Ordnen sich die Moleküle wie bei der α -Addition an, so kommt man auf das Überlappungsbild (a). Gäbe es eine Wechselwirkung mit einem antibindenden δ^* -Orbital in x-Richtung, so käme man auf das Bild (b).



Im Fall (a) spricht sterisch nichts gegen ein Überlappen der Orbitale, die Reaktion kann stattfinden. Für eine Überlappung im Fall (b) müssten die Orbitale unter Energieaufwand verzerrt werden. Der Fall (a) ist also energetisch begünstigt und es kommt zu einer α -Addition.

Interhalogene des Typs XY_n bekommt man durch weitere Umsetzung des Typs XY mit dem jeweiligen Element Y_2 :

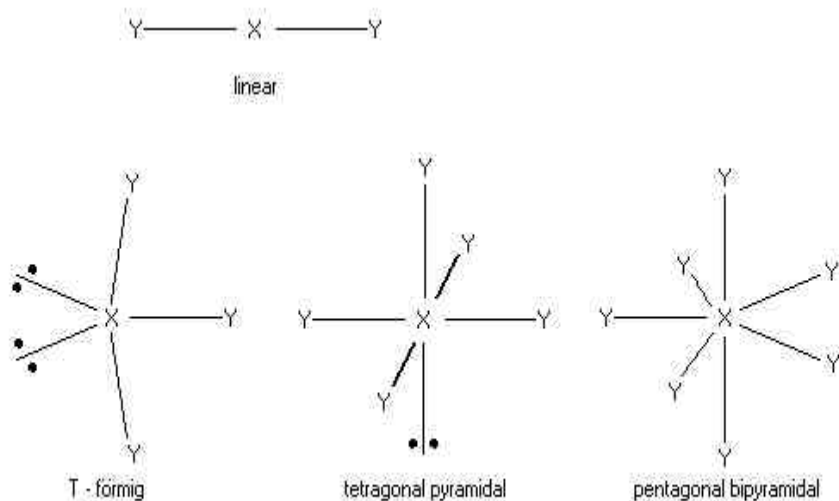


Der Hang zur Disproportionierung und somit auch die Reaktivität der Interhalogene wächst mit ihrem Abstand im PSE zueinander, aus dem Grund ist z.B. ClF auch ein gutes Fluorierungsmittel.

Interhalogene sind hydrolyseempfindlich und zeigen eine hohe Tendenz zur Oxidation anderer Stoffe, sie selbst werden hierbei reduziert.

Ihre räumliche Struktur unterscheidet sich nach Zusammensetzung:

- XY - linear
 XY_3 - T-förmig
 XY_5 - tetragonal pyramidal
 XY_7 - pentagonal bipyramidal



Eine Ausnahme stellt das ICl_3 dar, das dimerisiert und als $(ICl_3)_2$ vorliegt:



Die Interhalogene haben in flüssigem Zustand eine Tendenz miteinander zu reagieren und Ionen auszubilden (Autoprotolyse):

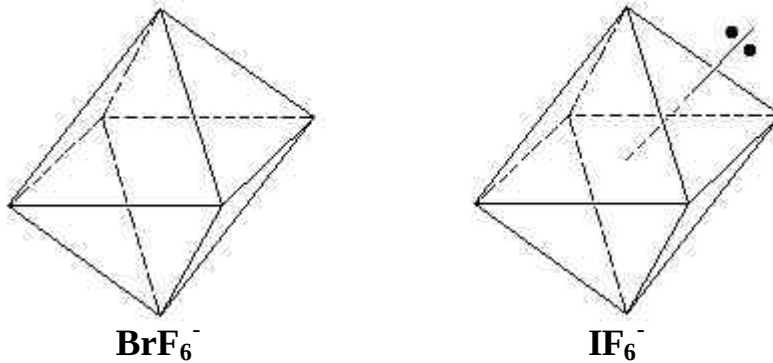


Die entstehenden Ionen weisen dann unterschiedliche Raumstrukturen auf:

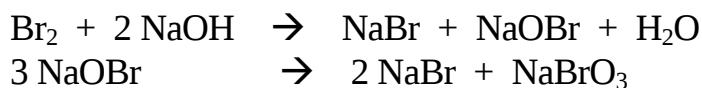
- | | | | |
|------------|-----------------------|------------|--------------------------|
| XY_2^+ - | gewinkelt | XY_4^- - | quadratisch eben |
| XY_4^+ - | tetraedrisch verzerrt | XY_6^- - | verzerrt oktaedrisch |
| XY_6^+ - | oktaedrisch | XY_8^- - | quadratisches Antiprisma |

Aber auch diese Strukturen gelten nicht für jeden Typus an Interhalogenverbindung, so sei als Beispiel der Unterschied zwischen dem BrF_6^- - Anion und dem IF_6^- - Anion herausgegriffen. Nach der Tabelle müssten beide einen verzerrt oktaedrischen Aufbau besitzen. Die Realität zeigt aber, dass nur das IF_6^- - Anion diesen Aufbau hat, das BrF_6^- - Anion ist ein symmetrischer Oktaeder. Dieser Effekt wird dadurch erklärt, dass beim BrF_6^- das freie

Elektronenpaar ins s-Orbital gedrückt wird (komplett symmetrisch). Beim IF_6^- besteht diese Möglichkeit nicht, und das Elektronenpaar versucht den übrigen Atomen, und damit den sie umgebenden Elektronenwolken, so gut wie möglich auszuweichen, indem es aus einer der Oktaederflächen hinaus schaut und diesen verzerrt:



Bei der Darstellung von KIBr_2 geht man nun nicht vom freien Halogen aus, sondern von einem Halogenid, das aber ebenso reagieren kann. Die Reaktion muss mit getrockneten Reagentien vonstatten gehen, da sich sonst das KIBr_2 mit einem Kristallwasser abscheiden würde, zudem natürlich wegen der erwähnten Hydrolyseempfindlichkeit. Es wird mit einem Überschuss an Br_2 gearbeitet, der sich nachher sehr einfach gemäss den Gleichungen



im Exsikkator entfernen lässt.

Das Produkt besteht aus leuchtend roten Kristallen, die bei 58°C schmelzen und $> 180^\circ\text{C}$ das gebundene Br_2 wieder freigeben.

Experimenteller Teil:

Ansatz:

Kaliumiodid, KI	:	1 g	6,02 mmol	100 %
Brom, Br ₂	:	1 g	6,26 mmol	104 %

Durchführung:

In einem Rollrandglässchen wird das KI im Trockenschrank getrocknet, dann mit einer ebenfalls getrockneten Pipette 1 g Br₂ hinzugefügt. Das Gefäß wird verschlossen und drei Tage abgewartet; dann stellt man das Gefäß offen in einen mit NaOH beschickten Exsikkator.

Es entstehen 1,73 g Kristalle.

Ausbeute:

$$\begin{aligned}n_{\text{theo}} &= 1 \text{ g} / 166,003 \text{ g/mol} \\&= 6,02 \text{ mmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{\text{prak}} &= 1,73 \text{ g} / 325,811 \text{ g/mol} \\&= 5,31 \text{ mmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}w_{\text{prak}} &= n_{\text{prak}} * 100 \% / n_{\text{theo}} \\&= \underline{88,20 \%}\end{aligned}$$

Literatur:

Brauer (S.308)
Holleman Wiberg

Sicherheitsdaten:

Brom , Br_2 :

- R 45 Kann Krebs erzeugen.
- R 46 Kann vererbare Schäden verursachen.
- R 23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R 34 Verursacht Verätzungen.
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).
- S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 23 Dampf nicht einatmen

Kaliumiodid, KI :

- R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- R 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
- R 36/38 Reizt die Augen und die Haut.
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).
- S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.