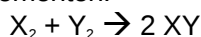


Praktikum Anorganische Chemie II

Interhalogene: ICl₃

1. *Theorie:* Interhalogene besitzen im einfachsten Fall die Formel XY, jedoch gibt es auch Verbindungen mit drei, fünf oder sieben Y (XY₃, XY₅, XY₇). Bei den Interhalogenen mit der Summenformel XY sind alle denkbaren Kombinationen der Halogene untereinander möglich. Ihre Darstellung erfolgt allgemein aus den Elementen:



Bei solchen Verbindungen ist das schwerere Atom der elektropositive Partner z. B. ClF, bei dem das Cl-Atom δ^+ und das F-Atom δ^- ist. Die physikalischen Eigenschaften der Interhalogene liegen meist zwischen denen der reinen Elemente. Die Farbe, der Schmelz- und Siedepunkt nehmen bei gegebenem ersten Atom bei Variation des zweiten Atoms vom Fluor bis zum Jod hin zu. Auch die Disproportionierungseigenschaften nehmen zu bei zunehmenden Größenunterschied der Halogene. Das Chlorfluorid ist relativ disproportionierungsstabil, während das Bromfluorid bereits sehr leicht disproportioniert:

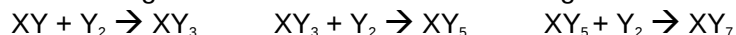


Die Dissoziationsneigung der zweiatomigen Interhalogenen wächst in der Reihe ClF, BrF, IF < ICl < IBr < BrCl

Verwendung finden diese Verbindungen meist als Halogenierungsmittel. So wirkt z.B. ClF als starkes Fluorierungs- und Chlorierungsmittel. Bringt man die Verbindungen in Wasser ein, dann reagieren sie so wie die reinen Halogene unter Bildung von Halogenwasserstoff und Hypohalogeniger Säure:



Mehratomige Interhalogene entstehen meist durch die Einwirkung von überschüssigen Halogen Y₂ auf die einfachen Interhalogene XY oder auf höhere Interhalogene:



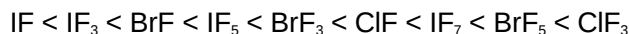
Die Neigung zu diesen Reaktionen steigt mit zunehmender Masse von X (da dadurch der Atomrumpf größer wird, und dann natürlich auch mehr Atome um ihn herum Platz haben), und mit abnehmender Masse von Y, da dann die Abstoßungskräfte zwischen den Y-Atomen nicht so groß sind, da die Atomrümpfe entsprechend klein sind. Nach diesem Beispiel bildet nur Jod drei höhere Fluoride (IF₃, IF₅, IF₇), Brom und Chlor nur zwei höhere Fluoride (XF₃, XF₅), wohingegen bei den Chloriden nur von Jod ein isolierbares höheres Interhalogen (ICl₃) feststellbar ist. Die Flüchtigkeit steigt bei zunehmendem Fluorgehalt bei gegebenem Zentralatom, d.h. der Siedepunkt nimmt ab. Mit ihren freien Elektronenpaaren bilden die Interhalogene vom Typ:

- XF₃ eine trigonale Bipyramide
- XF₅ eine quadratische Bipyramide
- XF₇ eine pentagonale Bipyramide

Das ICl₃ Molekül existiert nur in dimerer Form (ICl₃)₂ und hat eine ebene Molekülstruktur:

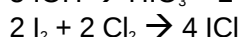
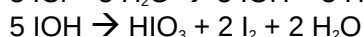
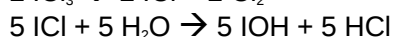
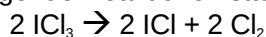
Hierbei dient das I-Atom des einen ICl_3 -Moleküls als Lewis Säure gegenüber den Cl-Liganden des zweiten Moleküls. Die so entstandene Struktur ist planar und jedes I-Atom ist verzerrt quadratisch von 4 Cl-Atomen umgeben.

Die Fluorierungs- und Oxidationseigenschaften aller Halogenfluoride steigt bei gegebenen Zentralatom mit zunehmenden Fluorgehalt und bei gegebener Stöchiometrie mit abnehmender Masse des Zentralatoms.:



ICl_3 ist eine feste in gelben Nadeln kristallisierende Substanz, die das einzige bekannte höhere Chlorid der Interhalogene darstellt. Die Verbindung ist schon bei Raumtemperatur flüchtig und zersetzt sich bereits bei 77°C vollständig nach: $\text{ICl}_3 \rightarrow \text{ICl} + \text{Cl}_2$

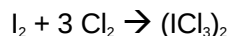
ICl_3 ist sehr stark hygroskopisch und zieht Wasser aus der Luft. Dieser Vorgang beschleunigt die Zersetzung noch, wobei folgende Reaktionen stattfinden:



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



Die Herstellung des ICl_3 erfolgt aus den Elementen:



Verwendung findet ICl_3 als ionisierendes Lösungsmittel, als Oxidations- sowie als starkes Chlorierungsmittel.

2. Versuchsdurchführung: Die Versuchsanordnung wird wie folgt aufgebaut.

Bei diesem Verfahren wird Cl_2 -Gas so lange über festes Jod geleitet, das sich in einer Ampulle, die mit einem Trockeneis-Aceton-Gemisch aus -78°C gekühlt wird, befindet, bis überschüssiges Chlor über dem Jod kondensiert. Die benötigten Geräte werden über Nacht im Trockenschrank, und das Jod im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Da das Präparat schnell hydrolysiert, wird unter N_2 -Schutzgas gearbeitet, solange kein Cl_2 durchgeleitet wird.

Das im Mörser zerriebene Jod wird in die Ampulle gelegt, die wie oben beschrieben gekühlt wird. Zunächst wird nun die Apparatur einige Minuten lang mit N_2 durchgespült und danach ca. Eine Stunde lang Cl_2 -Gas über das Jod geleitet. Die Ampulle sollte sich dabei etwa zur Hälfte mit kondensiertem Cl_2 füllen. Der Ampulleninhalt färbt sich dabei schon gelb. Danach bleibt das Präparat noch etwa 90 Minuten im Kühlbad unter N_2 -Einleitung, damit eine möglichst quantitative Umsetzung erfolgt. Nun wird der Schlauch links von der Ampulle abgeklemmt und das Trockeneis-Aceton-Gemisch entfernt. An Stelle des Gemisches tritt nun einfach ein gewöhnliches Eisbad, da bei Zimmertemperatur das ICl_3 schon sublimieren würde. Das überschüssige Cl_2 wird so vertrieben und in der nachgeschalteten NaOH -Lsg. zerstört. Dann wird die Ampulle an beiden Enden abgeschmolzen, wobei wieder unter N_2 -Gas gearbeitet wird.

3. Ausbeutebestimmung:

Leergewicht der Ampulle: 32 g

eingesetzt wurde 1 g Jod. Das sind 0,00788 mol bzw. 7,88 mmol

nach der Gleichung $\text{I}_2 + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ICl}_3$ entstehen aus einem mol Jod zwei mol ICl_3 . D.h es können maximal 15,76 mmol ICl_3 gebildet werden. Das sind 3,68 g.

Gefunden wurden: 3,13 g, was einer Ausbeute von 85% entspricht.

4. *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 unzulänglich 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 unzulänglich 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 unzulänglich aufbewahren

Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren

Dampf nicht einatmen

Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen

5. *Literatur:*

- * Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Jod
- * Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Auflage Band 1, S. 305
- * Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, S.465 - 471