

Praktikum Anorganische Chemie II

Lewis-Säure-Base: TiCl_4 * 2 Chinolin

1. *Theorie:* Nach Lewis definiert man als Säuren, Moleküle oder Ionen mit einer Elektronenpaarlücke, also Elektronenpaar-Akzeptoren, und als Basen, Moleküle oder Ionen mit mindestens einem freien Elektronenpaar, also Elektronenpaar-Donatoren. Lewis-Säuren sind z. B.: BF_3 , AlH_3 , PF_3 , SO_2 , SO_3 , H^+ , Al^{3+} , Cu^{2+} und als Lewis-Basen kommen die Teilchen NH_3 , PH_3 , H_2O , F^- , Cl^- , CO , N_2 , NO , CN^- in Frage. Verbindet sich eine Lewis-Säure mit einer Lewis-Base, dann wird eine kovalente Bindung zwischen beiden ausgebildet, die durch das freie Elektronenpaar an der Lewis-Base zustande kommt. Die aus beiden Teilchen gebildete Verbindung nennt man „Lewis-Addukt“. Z. B.:

Die Unterscheidung der Lewis-Basen und -Säuren kann man noch verfeinern, indem man die Begriffe „hart“ und „weich“ einführt. Harte Teilchen zeichnen sich durch kleine Oberfläche, kleinerer Polarisierbarkeit und größerer Ladung aus. Die Bezeichnung „weich“ steht dann für den Grad der Deformierbarkeit der Elektronenhülle eines Teilchens. Je deformierbarer sie ist, desto weicher ist das Teilchen.

Lewis-Addukte von gleichartigen Teilchen, also von harten Lewis-Säuren mit harten Lewis-Basen oder von weichen Lewis-Säuren mit weichen Lewis-Basen, sind stabiler als Addukte unterschiedlicher Spezies. Beispielsweise ist der Komplex $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (hartes Al^{3+} , weiches F^-) stabiler als der Komplex $[\text{AlI}_6]^{3-}$ (hartes Al^{3+} , weiches I^-) wohingegen jedoch der Komplex $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (weiches Hg^{2+} , weiches I^-) stabiler ist als der Komplex $[\text{HgF}_4]^{2-}$ (weiches Hg^{2+} , hartes F^-).

Bei Molekülen gilt, daß der Abstand zwischen dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital) und dem höchsten besetzten Orbital (HOMO = highest occupied molecular orbital) groß ist, bei harten Molekülen und klein, bei weichen Molekülen. Die Lewis-Säuren und -Basen werden in ihrer Härte quantitativ geordnet, durch die chemische Härte η . Sie gibt an, wie schwer oder wie leicht die Anzahl der Elektronen eines Teilchens X verändert werden kann. Deshalb wird als Maß für die Härte die halbe Energieänderung eines Elektronenübergangs, des einen Atom X auf ein anderes Atom X , genommen: $2 X \rightarrow X^- + X^+$

$$h = \frac{I + E_a}{2}$$

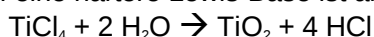
I = Ionisierungsenergie

E_a = Elektronenaffinität

Das heißt also, daß harte Teilchen eine hohe Ionisierungsenergie und eine kleine Elektronenaffinität besitzen. Hat ein Teilchen die Härte $\eta=0$, dann gilt $I = -E_a$. Die leichten Atome einer Gruppe sind i.A. hart, da sie klein sind, und ihre Elektronen noch nicht so gut abgeschirmt werden, weshalb sie eine hohe Ionisierungsenergie besitzen. Demgegenüber sind die großen Atome weich, da ihre Elektronen besser abgeschirmt werden, und die Ionisierungsenergie kleiner ist.

2. *Versuchsdurchführung:* Ti^{4+} ist nach obiger Definition eine harte Lewis-Säure. Cl^- und Chinolin sind ebenfalls harte Lewis-Basen, wonach das entstehende Lewis-Addukt ziemlich stabil sein sollte. Das in die Reaktion eingebrachte TiCl_4 ist tetraedrisch gebaut, nimmt jedoch bei Aufnahme von zwei Chinolin-Molekülen eine oktaedrische Koordination an. Bei dem Versuch muß darauf

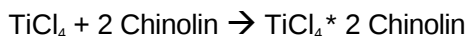
geachtet werden, daß alle benutzten Geräte wasserfrei sind, da das TiCl_4 von Wasser angegriffen würde, da Sauerstoff eine härtere Lewis-Base ist als Cl^- :



Deshalb werden alle Geräte einen vor Versuchsbeginn mit Aceton ausgespült und in einem Trockenschrank getrocknet. Die eingesetzten Chemikalien Chinolin und Pentan werden über Nacht über KOH getrocknet. Der Versuchsaufbau wird entsprechend unterer Zeichnung aufgebaut:

Zunächst spült man die ganze Anlage mit N_2 , damit man den Sauerstoff und gasförmiges Wasser verdrängt. Danach wird ein Vakuum angelegt, und mit einem Fön ca. 20 min lang die Apparatur ausgeheizt, was evtl. an den Wänden kondensiertes Wasser verdrängen soll. Nach dem Abkühlen leitet man wieder Stickstoff durch und pipettiert 16 ml des Lösungsmittels Pentan in den Tropftrichter. Nun werden etwa 4,32 ml Chinolin hinzu gegeben und 2 ml TiCl_4 in den Schlenkkolben überführt. Jetzt läßt man langsam das Chinolin unter Rühren in den Kolben tropfen, wobei die Reaktion sofort stattfindet. Da der Schlenkkolben aufgrund der exothermen Reaktion schnell heiß wird, wird mit Eis gekühlt. Nach der Reaktion legt man erneut ein Vakuum an, um den entstandenen Feststoff zu trocknen, wobei man das Eisbad durch ein normales Wasserbad ersetzt. Das Pentan wird dadurch in die Kühlfalle gesaugt, wo es ausfriert. Anschließend wird das Produkt in ein Präparateglas überführt.

Für die eingesetzten Mengen an Chemikalien, die man einsetzt, geht man von 2 ml TiCl_4 aus, und das TiCl_4 und Chinolin sollen 1 molar in Pentan sein.



Das bedeutet, für die Umsetzung braucht man für 1 Mol TiCl_4 2 Mol Chinolin!

$$m(\text{TiCl}_4) = \delta \cdot V = 1,73 \text{ g/ml} \cdot 2 \text{ ml} = 3,46 \text{ g TiCl}_4$$

$$n(\text{TiCl}_4) = \frac{m}{M} = \frac{3,46 \text{ g}}{189,71 \text{ g/mol}} = 0,018 \text{ mol}$$

$$1 \text{ l} = 1 \text{ mol}$$

$$x \text{ l} = 0,018 \text{ mol}$$

$$x = 18 \text{ ml}$$

⇒ Die 2 ml TiCl_4 werden mit (18 - 2) ml n-Pentan versetzt.

$$n(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}) = 2 n(\text{TiCl}_4) = 0,036 \text{ mol}$$

$$m(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}) = n \cdot M = 0,036 \text{ mol} \cdot 129,16 \text{ g/mol} = 4,7113 \text{ g}$$

$$V(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}) = \frac{m}{d} = \frac{4,7113 \text{ g}}{1,29 \text{ g/ml}} = 4,32 \text{ ml}$$

⇒ Die 4,32 ml Chinolin werden mit (36 - 4,32) ml, also etwa 31,5 ml n-Pentan versetzt.

Die theoretische Ausbeute beträgt : $4,7113 \text{ g} + 3,46 \text{ g} = 8,173 \text{ g}$

gefunden wurden: 6,19 g. Der große Verlust läßt sich damit erklären, daß das Produkt beim Abziehen des n-Pentans ziemlich stark gegen die Wand des Schlenkkolbens gespritzt ist, und daher leider nicht alles ins Präparateglas überführt werden konnte. Die praktische Ausbeute beträgt daher nur 75,74 %.

3. Toxikologie:

TiCl_4 : R 14 Reagiert heftig mit Wasser

R 34 Verursacht Verätzungen

R 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane

S 1/ 2 Unter Verschuß und für Kinder unzulänglich aufbewahren.

S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.

S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser ausspülen und einen Arzt hinzuziehen

S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort einen Arzt hinzuziehen.

Chinolin: R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken, Einatmen und Berührung mit der Haut.

S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.

S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)

Pentan: R 11 Leichtentzündlich

S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen

S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren

S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht Rauchen

S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen

S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen

S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen

S 22 Staub nicht einatmen

S 24 Berührung mit der Haut vermeiden

KOH: R 35 Verursacht schwere Verätzungen.

S 1/ 2 Unter Verschuß und für Kinder unzulänglich aufbewahren.

S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser ausspülen und einen Arzt hinzuziehen

S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen.

S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort einen Arzt konsultieren.

4. Literatur:

- Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie: 1934, Bd. 221, S. 83 ff.
- Holleman/ Wiberg, 101. Aufl., S. 236 f.