

Praktikum Anorganische Chemie II

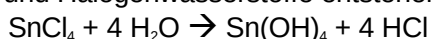
Wasserfreie Halogenide: CuCl₂

1. *Theorie:* Viele Metallhalogenide können Wasser binden. Diese Eigenschaft macht es schwer, wasserfreie

Halogenide herzustellen, da sie sogar das Wasser der Umgebungsluft entziehen. Ursache hierfür ist, daß die Metallhalogenide starke Lewis-Säuren sind, und so das Wasser nicht unbedingt nur als Kristallwasser vorliegt, sondern auch in der inneren Sphäre komplex gebunden werden kann. Wasser kann daher nicht so einfach durch einfaches Erhitzen des Salzes entfernt werden, zumal sich die Verbindung bei zu hohen Temperaturen natürlich leichter zersetzen, bzw. würden die Verbindungen nach Entfernen der Hitzequelle sofort wieder Wasser der Luft entziehen. Außerdem sind solche Verbindungen sehr stabil, was noch höhere Temperaturen benötigen würde, die ihrerseits wieder zur Zersetzung beitragen würden. Es würde ein Proton abgespalten, das mit den schon vorhandenen Halogeniden einen entsprechenden Halogenwasserstoff bilden würde, der als gasförmiges Reaktionsprodukt der Verbindung entweicht. Zurück bleibt schließlich nur noch das Metallhydroxid:

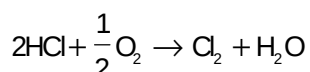
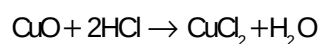
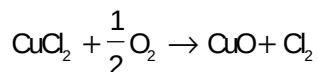


In den Fällen, in denen das Metallatom stark elektronegativer ist, so z.B. bei TiCl₄ oder SnCl₄, in denen Metall-Halogen-Bindungen einen starken kovalenten Anteil besitzen, werden die Halogenatome in einer nucleophilen Substitutionsreaktion durch Wasser ersetzt, wobei wiederum die Metallhydroxide und Halogenwasserstoffe entstehen.:



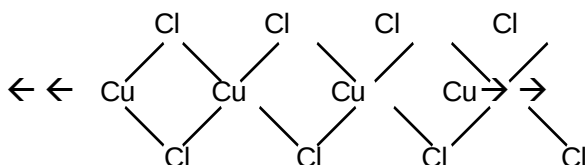
Aufgrund dieser Fähigkeit ist SnCl₄ an Luft eine rauchende Flüssigkeit, bei der Sn(OH)₄ als Rauch entweicht. Die Verbindung wird deswegen „rauchender Geist des Libavius“ genannt.

CuCl₂ kann in zwei wasserhaltigen Formen vorkommen und zwar als Di- (CuCl₂ · 2 H₂O) oder als Tetrahydrat (CuCl₂ · 4 H₂O). Beide Verbindungen haben eine grüne Farbe. Verdünnte Lösungen dieser Verbindungen besitzen die hellblaue Farbe des Cu²⁺ Ions, die auf die Bildung von [Cu(H₂O)₆]²⁺ zurückzuführen ist. In halbkonzentrierten Lösungen befindet sich nur das Tetrahydrat, woraus die grüne Farbe der Lösung resultiert. Stellt man jedoch eine konzentrierte Lösung her, so bildet sich der Komplex [CuCl₄]²⁻ in hydratisierter Form, welcher eine grünbraune Färbung hervorruft. Wasserhaltige CuCl₂-Verbindungen werden in der Industrie zur Herstellung von Chlor aus HCl und Sauerstoff verwendet. Hierbei wird bei 150°C das Wasser aus der Verbindung vertrieben, wobei reines CuCl₂ entsteht. Diesem CuCl₂ kommt hierbei jedoch nur eine katalytische Bedeutung zu, da im Sauerstoffhaltigen HCl Strom das Kupferdichlorid zu CuO und Cl₂ umgewandelt wird. Durch Einwirken des HCl entsteht wieder CuCl₂ und H₂O:



Diese Reaktion wird Deacon-Verfahren genannt.

Strukturen: CuCl₂ hat im wasserfreien Zustand eine polymere Kettenstruktur, die aus quadratisch-ebenen CuCl₄-Einheiten aufgebaut ist.



Die Cl Brückenatome sind dabei so angeordnet, das sie die Cu-Atome zweier benachbarter Ketten koordinativ zu verzerrten Oktaedern ergänzen. Entsprechend ist das Dihydrat des CuCl_2 aufgebaut. Hier wird das Cu-Atom von zwei O- und zwei Cl-Atomen umgeben, deren planare Einheiten wieder durch die Cl-Atome benachbarter Moleküle zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt werden.

2. Versuchsdurchführung:

Die Apparatur wird wie oben gezeichnet aufgebaut. In das Reaktionsrohr wird $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gebracht, das gemäß des Deacon Verfahrens im HCl-Strom erhitzt wird. Hier wird jedoch darauf geachtet, daß sich kein Wasser oder Sauerstoff im System befindet, so daß die oben beschriebene Reaktion nicht einsetzen kann. Dies wird dadurch erreicht, daß man vor Beginn der Reaktion das System ca. 10 min lang mit N_2 durchspült und dabei das Reaktionsrohr mit dem Bunsenbrenner erhitzt, so daß sich am Rand evtl. kondensiertes Wasser ablöst. Dann läßt man noch einige Minuten lang HCl-Gas durchströmen, damit sich nur noch HCl und das Präparat im System befinden. Die konzentrierte Schwefelsäure sorgt mit ihrer wasserziehenden Wirkung dafür, daß eventuell eintretendes Wasser sofort dem HCl-Strom entzogen wird. Die verdünnte NaOH-Lösung am Ende der Apparatur sorgt lediglich dafür, daß das HCl neutralisiert wird. Schließlich wird unter dauernder HCl Zuleitung mit einem Bunsenbrenner das eingebracht $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhitzt, wobei das Wasser vertrieben wird. Das an den Glaswänden kondensierende Wasser wird ebenfalls mit dem Bunsenbrenner entfernt. Nach Beendigung der Reaktion kippt man das Reaktionsrohr zur Seite des Kolbens hin und öffnet es, wobei man einen leichten N_2 -Strom benutzt, der das Eindringen von Wasser und anderen Fremdgasen verhindern soll. Dies dient dazu, das nun entwässerte CuCl_2 mit einem langen Spatel in den Kolben zu befördern, da es während der Reaktion nicht sublimiert sondern seinem festen Zustand beibehält. Ist dies beendet, wird das Reaktionsrohr wieder verschlossen und mit Hilfe eines Gebläsebrenners auf beiden Seiten des Kolbens luftdicht abgeschmolzen.

3. Toxikologie:

HCl: Verursacht schwere Verätzungen

Reizt die Atmungsorgane

Unter Verschuß und für Kinder unzulänglich aufbewahren

Behälter dicht geschlossen und an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren

Bei Berührung mit den Augen sofort mit Wasser durchspülen und einen Arzt hinzuziehen

Bei Unfall oder Unwohlsein sofort einen Arzt hinzuziehen.

CuCl_2 : Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

Staub nicht einatmen/ Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.

4. Literatur:

■ Brauer, S. 976 - 977

■ Gmelin, Cu, S. 254

■ Hollemann/ Wiberg, 101. Auflage, S. 1333 - 1334