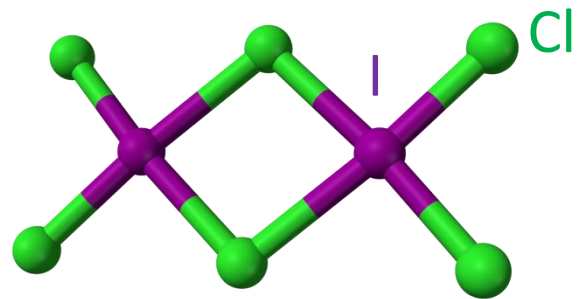


Σύνθεση Διαλογόνων:

Τριχλωριούχο Ιώδιο



ΧΡΗΣΗ MSDS (Material Safety Data Sheets)

Στο Προπτυχιακό Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας δίδεται ιδιαίτερη έμφαση στα μέτρα ασφαλείας και στον τρόπο χρήσης των χημικών αντιδραστηρίων. Για την αντιμετώπιση των κινδύνων που συνεπάγεται η χρήση πτητικών, εύφλεκτων, διαβρωτικών ή τοξικών ουσιών σας δίδονται, στην αρχή κάθε πειράματος τέτοια στοιχεία, τα **MSDS (Material Safety Data Sheets)**. Τα στοιχεία αυτά έχουν ληφθεί από τη Sigma- Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/>). Κάθε αντιδραστήριο αναφέρεται με το όνομά του, ακολουθεί το CAS No (Chemical Abstract Service) και εν συνεχεία δίδονται πληροφορίες για την τοξικότητα και επικινδυνότητά τους.

Οι πλέον συνήθεις συντομογραφίες είναι:

HMN	Δράση η οποία έχει μελετηθεί σε ανθρώπους.
MUS	Δράση η οποία έχει μελετηθεί σε ποντίκια.
RAT	Δράση η οποία έχει μελετηθεί σε κουνέλια
ORL	Δόση που έχει ληφθεί από το στόμα
IVN	Δόση που έχει ληφθεί ενδοφλέβια.
IPR	Δόση η οποία δρα σε περιτόναιο, στομάχι.
SKN	Δόση η οποία δρα στην επιδερμίδα
LD 50	Δόση με την οποία έχει προκληθεί θάνατος στο 50% των δειγμάτων
LD Lo	Μικρότερη θανατηφόρα δόση

Σύνθεση Διαλογόνων: Τριχλωριούχο Ιώδιο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα διαλογόνα είναι ενώσεις δυο διαφορετικών αλογόνων. Ο γενικός τύπος των διαλογονούχων ενώσεων είναι $X\Psi Z$, όπου X το αλογόνο που οξειδώνεται ευκολότερα, και Ψ το αλογόνο που οξειδώνεται δυσκολότερα. Για την πλήρη συμπλήρωση των τροχιακών σθένους πρέπει να υπάρχει άρτιος συνολικός αριθμός ατόμων αλογόνων (ώστε να υπάρχει άρτιος αριθμός ηλεκτρονίων σθένους). Επομένως το z είναι περιττός αριθμός.

Η πιο γνωστή διαλογονούχος ένωση είναι το τριφθοριούχο χλώριο (chlorine trifluoride, ClF_3). Παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1928 από τον ειδικό στη χημεία του φθορίου Γερμανό χημικό Otto Ruff (1871-1939). Η σύνθεση του ClF_3 βασίζεται στην απ' ευθείας αντίδραση φθορίου και χλωρίου στους $280\text{ }^\circ\text{C}$, σε ειδικό δοχείο αντίδρασης κατασκευασμένο από κράμα Monel (67%Ni - 30%Cu-μικρές ποσότητες Fe και άλλα μέταλλα). Το τριφθοριούχο χλώριο είναι ένα ιδιαίτερα επικίνδυνο αέριο το οποίο υγροποιείται εύκολα προς ένα πτητικό υποπράσινο υγρό (σ.ζ. $11,75\text{ }^\circ\text{C}$), με πνιγηρή οσμή. Είναι εξαιρετικά δραστικό οξειδωτικό αντιδραστήριο και μέσο φθορίωσης. Λόγω της ισχυρότατης οξειδωτικής δράσης του δοκιμάστηκε από τους Γερμανούς κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο ως συστατικό βομβών, αλλά φαίνεται πως τελικά ποτέ δεν χρησιμοποιήθηκε. Προκαλεί φοβερά εγκαύματα και πληγές στο δέρμα. Οι τοξικές του ιδιότητες έχουν συνδυασθεί με την υδρόλυσή του σε υδροφθόριο, χλώριο και διοξείδιο του χλωρίου, ουσίες τοξικές και διαβρωτικές. Χαρακτηριστικό είναι ακόμη το γεγονός ότι πέραν της εκρηκτικής του αντίδρασης με το νερό και με κάθε οργανικό υλικό, κατακαίει ανόργανα υλικά που θεωρούνται άκαυστα ή πυρίμαχα, όπως το τσιμέντο και ο αμιάντος.

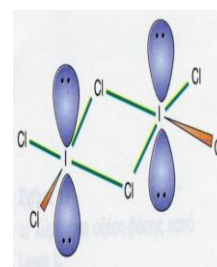
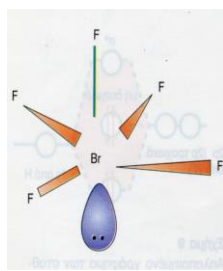
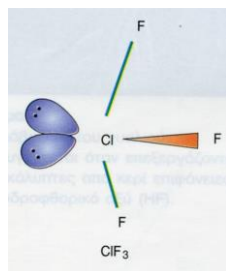
Γενικά οι διαλογονούχες ενώσεις είναι μάλλον ασταθείς ενώσεις και οι φυσικές τους ιδιότητες είναι μεταξύ των ιδιοτήτων των δύο αλογόνων που αποτελούν την ένωση.

Τα γνωστά διαλογόνα δίδονται στον παρακάτω πίνακα

Διαφορά Ηλεκτ/τητας	XY	Ενέργεια δεσμού XY(Kj.mol ⁻¹)	XY ₃	Ενέργεια δεσμού XY(Kj.mol ⁻¹)	XY ₅	Ενέργεια δεσμού XY(Kj.mol ⁻¹)	XY ₇	Ενέργεια δεσμού XY(Kj.mol ⁻¹)
1,38	IF	277,8	IF ₃	≈272	IF ₅	267,8	IF ₇	231,0
1,28	BrF	249,4	BrF ₃	201,2	BrF ₅	187		
0,95	ClF	248,9	ClF ₃	172,4	ClF ₅	≈142		
0,43	ICl	207,9	(ICl ₃) ₂					
0,33	BrCl	215,9						
0,10	IBr	175,3						

Μπορεί κανείς να διακρίνει κάποιες τάσεις από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα. Είναι φανερό π.χ. ότι η ισχύς του δεσμού των διαλογόνων σχετίζεται με τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των αλογόνων που το αποτελούν.

Οι δομές των διαλογονούχων ενώσεων προβλέπονται με επιτυχία από την VSEPR. Μερικές δομές δίδονται παρακάτω. Η μόνη ένωση που δεν ανταποκρίνεται στη VSEPR είναι η (ICl₃)₂, αλλά και αυτή μπορεί να προβλεφθεί αν γνωρίζουμε ότι σχηματίζονται 2 γέφυρες χλωρίου.



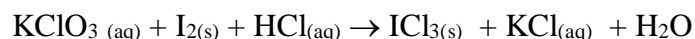
Δομές διαλογονούχων ενώσεων

Απ' όλες τις διαλογονούχες ενώσεις, αυτές που παρασκευάζονται πιο εύκολα, είναι οι ενώσεις του ιωδίου και αυτό, επειδή το ιώδιο οξειδώνεται πιο εύκολα από όλα τα αλογόνα.

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα διαλογόνα παρασκευάζονται με απευθείας αντίδραση των δύο αλογόνων. Αντιμετωπίζουμε όμως προβλήματα στο εργαστήριο, καθώς το φθόριο και το χλώριο είναι διαβρωτικά αέρια και το βρώμιο είναι διαβρωτικό υγρό.

Σκοπός του πειράματος αυτού είναι η σύνθεση και η μελέτη της χημικής συμπεριφοράς της διαλογονούχου ένωσης ICl₃. Η ένωση αυτή μπορεί να παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας KClO₃ ως πηγή χλωρίου, αντί να χρησιμοποιηθεί αέριο χλώριο. Το χλωρικό ιόν οξειδώνει το στοιχειακό ιώδιο. (Οι συντελεστές της αντίδρασης δεν έχουν

συμπληρωθεί)



Προϋπάρχουσα γνώση

Οξανιόντα αλογόνων, οξειδωτική τους δράση.

Αντιδράσεις οξέων - βάσεων Lewis

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Ιώδιο (CAS No. 7553-56-2): Το ιώδιο είναι επικίνδυνο σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του ανώτατου αναπνευστικού. Είναι δακρυγόνο αντιδραστήριο. ORL -RAT LD50: 14g/Kg. Λήψη 2-3 gr έχει επιφέρει το θάνατο.

Χλωρικό κάλιο (CAS No. 3811-04-9): Το χλωρικό κάλιο είναι επικίνδυνο σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. ORL-RAT LD50: 1870 g/Kg. Το χλωρικό κάλιο σχηματίζει εκρηκτικά άλατα με πολλά μέταλλα, την αμμωνία και μερικά άλλα υλικά. Χρησιμοποιείτε το με προσοχή! Διαλύματα KClO_3 δεν θερμαίνονται απ' ευθείας σε θερμαντική πλάκα και δεν συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού!

Χημικά Δεδομένα

Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. ($^{\circ}\text{C}$)	σ.ζ.	Πυκνότητα
I_2	253,8	1500mg	5,91	114	185	4,39
KClO_3	122,6	750mg	6	356	400 ^a	2,33

a: Αποσυντίθεται

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σημείωση: Το ICl_3 έχει αποπνικτική οσμή. Να εργάζεστε μόνο στον απαγωγό. Η ένωση αυτή είναι πολύ διαβρωτική για το δέρμα και αφήνει καφέ επώδυνα σημάδια. Βεβαιωθείτε ότι φοράτε γάντια και πλυθείτε προσεκτικά μετά το τέλος του πειράματος.

Τοποθετείστε 750 mg KClO_3 (6mmol) στον πάτο μιας κωνικής φιάλης 50 ml, που περιέχει μαγνήτη ανάδευσης. Προσθέστε στη φιάλη 0,8ml νερού και εν συνεχεία 1500 mg ιωδίου (5,91mmol). Προσοχή, μη χρησιμοποιήσετε μεγάλη ποσότητα νερού! Τοποθετείστε τη φιάλη μέσα σε υδατόλουτρο πάνω σε θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα, και αρχίστε να αναδεύετε.

Η θερμοκρασία της αντίδρασης πρέπει να διατηρείται κάτω των 40°C , ψύχοντας αν χρειαστεί, το υδατόλουτρο. Προσθέστε στάγδην, με προσοχή, 3 ml πυκνού HCl , χρησιμοποιώντας πιπέτα Pasteur. Το χρώμα του διαλύματος αρχίζει να γίνεται πορτοκαλί και εν συνεχεία, μετά από πάροδο λίγης ώρας, εμφανίζονται οι κίτρινοι κρύσταλλοι του προϊόντος.

Απομόνωση του προϊόντος

Ψύξτε το διάλυμα χρησιμοποιώντας λουτρό νερού-πάγου. Συλλέξτε το ICl_3 με διήθηση, χρησιμοποιώντας πορώδες γυάλινο ηθμό. Το στερεό πλένεται με ελάχιστη ποσότητα CH_2Cl_2 . Το προϊόν είναι σταθερό στον αέρα για μικρό χρονικό διάστημα. Αποσύνθεση σε θερμοκρασία δωματίου θα λάβει χώρα μετά από μία περίπου ώρα. **Προσοχή!** η κωνική φιάλη ή το προϊόν δεν επιτρέπεται να βγει από τον απαγωγό.

Μελέτη χημικής συμπεριφοράς του προϊόντος

1° τεστ: Τεστ “διάλυσης”

Σε καθαρό και στεγνό δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούμε μικρή ποσότητα ICl_3 . Προσθέτουμε μερικά ml απιονισμένου νερού. Η ένωσή μας “διαλύεται” δίνοντας ένα κίτρινο-πορτοκαλί διάλυμα.

2° τεστ: έλεγχος PH του διαλύματος

Χρησιμοποιώντας PHμετρικό χαρτί μετράμε το PH του διαλύματος. Το διάλυμά μας είναι όξινο.

3° τεστ: Τεστ ανίχνευσης ιωδίου

Στο δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει το υδατικό διάλυμα της ένωσής μας, προσθέτουμε μερικά ml διχλωρομεθανίου. Ανακινούμε το μίγμα και παρατηρούμε το σχηματισμό δυο φάσεων. Η οργανική φάση αποκτά ρόδινο χρώμα, ενώ η υδατική παραμένει κίτρινο-πορτοκαλί.

Σχολιάζουμε, ερμηνεύουμε τις παρατηρήσεις μας

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βασική βιβλιογραφία:

Shriver & Atkins, 2010, *Inorganic Chemistry*, fifth edition, Oxford University Press,

- Κεφάλαιο «The Group 17 elements» σελ. 419-439. Δώστε ιδιαίτερη προσοχή στο υποκεφάλαιο «polyhalides»
- Κεφάλαιο « Acids and bases », υποκεφάλαιο « Group characteristics of Lewis acids - Halogens as Lewis acids» σελ. 135- 136

Επιπλέον βιβλιογραφία:

Κατάκης, Δ., Μεθενίτης, Κ., Μητσοπούλου, Χ., Πνευματικάκης, Γ., 2002, *Ανόργανη Χημεία. Τα στοιχεία*, Αθήνα, Παπαζήση

Butler, Harrod, 1989, *Ανόργανη Χημεία. Αρχές και εφαρμογές*, μετ., Κουτσολέλος, Α., Αθήνα, Κωσταράκη

Huheey, J., 1993, *Ανόργανη Χημεία. Αρχές δομής και δραστηριότητα*, μετ., Χατζηλιάδης, Ν., Καμπανός, Θ., Περλεπές, Σ., 3η έκδοση, Αθήνα, Ίων

C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, 2012, *Inorganic Chemistry*, Fourth edition, Pearson Education

King, R., B., 1995, *Inorganic Chemistry of main group elements*, USA VCH publishers, Inc.

Zvi Szafran, Ronald M. Pike, Mono Singh, 1991, *Microscale Inorganic Chemistry: A Comprehensive Laboratory Experience*, Department of Chemistry Merrimack College, Wiley

Massey, A., G., 1990, *Main Group Elements*, University of Leicester, Ellis Horwood

ClF₃ : Η χημική ένωση του μήνα από:

<http://www.chem.uoa.gr/chemicals/>

www.webelements.com