Versuchschemie.de

Synthesen - Oxalylchlorid

Echolot - 8/9/2009, 15:08
Titel: Oxalylchlorid

Hier wird Oxalylchlorid ausgehend von Phosphorpentachlorid und wasserfreier Oxalsäure hergestellt.

Geräte:

100ml Rundkolben
Rückflusskühler
Gährröhrchen
Destillierbrücke
Thermometer
Kolonne
Stativmaterial

Chemikalien:

Phosphorpentachlorid
wasserfreie (!!) Oxalsäure
konz. Schwefelsäure
evtl. Dichlormethan oder Chloroform, Rhodamin B und Wasserstoffperoxid 30%

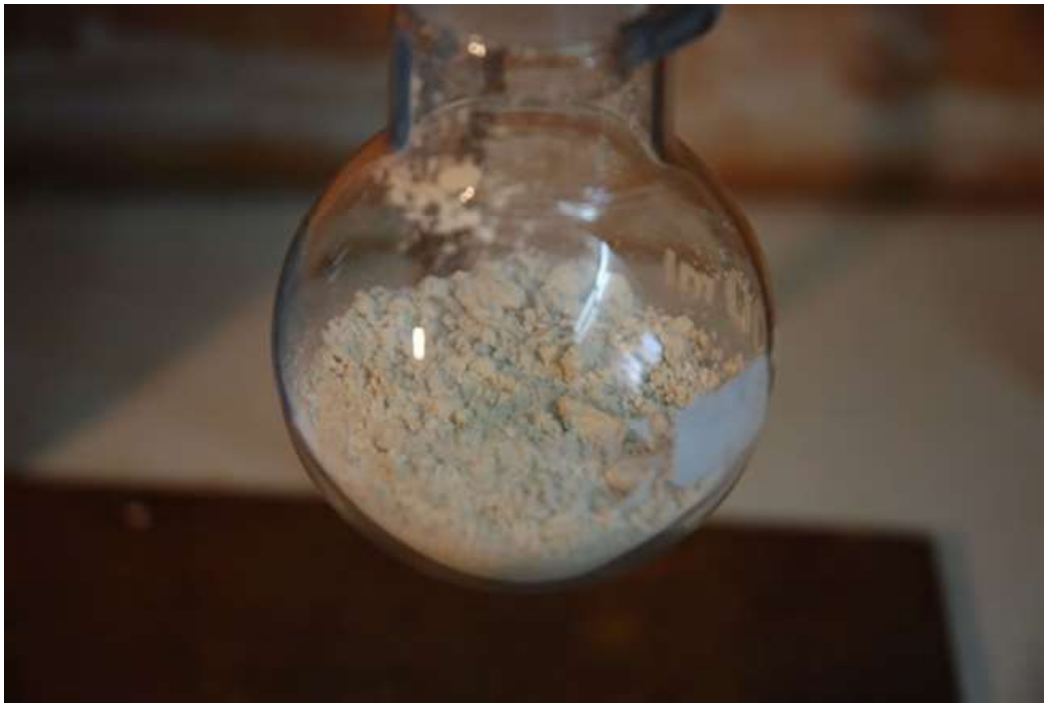
Sicherheitshinweise:

Phosphorpentachlorid ist sehr giftig, Oxalsäure ist gesundheitsschädlich, Schwefelsäure ist ätzend.

Achtung: Entstehendes Oxalylchlorid ist stark ätzend, giftig und reagiert heftig mit Wasser ! Bitte sehr vorsichtig mit dieser Substanz umgehen und nur unter einem gut ziehendem Abzug arbeiten !

Durchführung:

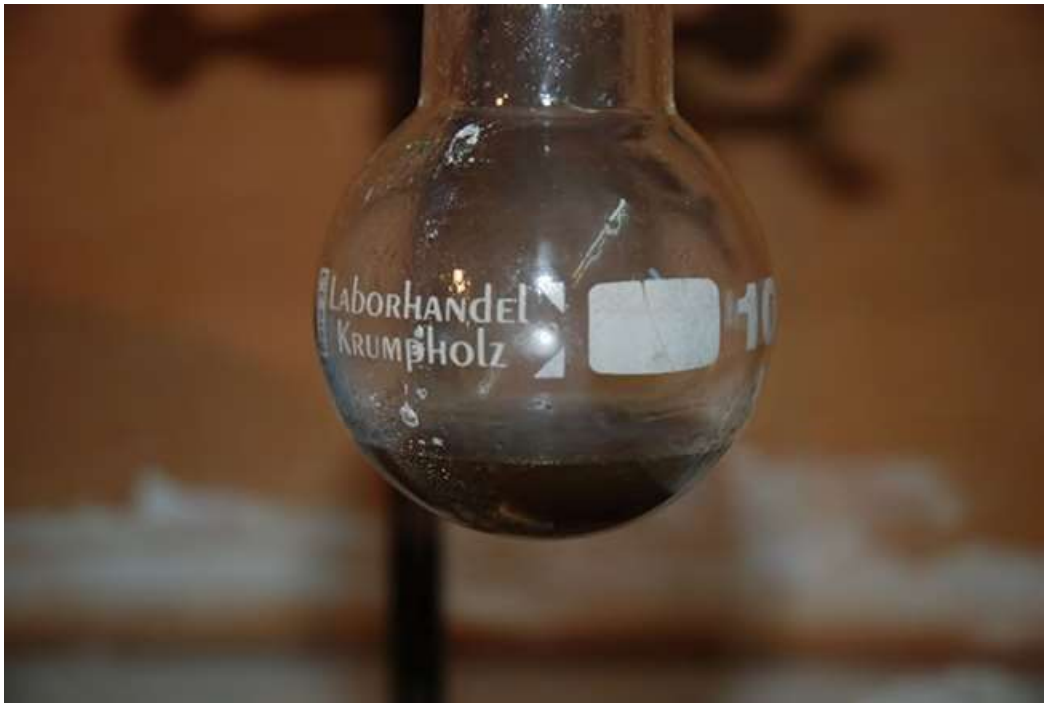
In einem 100ml-Rundkolben legt man 25g Phosphorpentachlorid und 5g wasserfreie Oxalsäure vor. Das Abwiegen und Einfüllen in den Kolben muss so schnell wie möglich geschehen, damit die Stoffe so wenig Luftfeuchtigkeit wie möglich abbekommen. Anschließend werden die zwei Stoffe mit einem Glasstab gründlich durchmischt und zerstoßen. Zu diesem Zweck ist es ratsam den Glasstab durch einen Luftballon/Gummihandschuh zu stechen und auf diese Weise Luftzirkulation zu vermeiden:



Sind beide Substanzen gut durchmischt entfernt man den Glasstab und die "Dichtung" und setzt schnell ein Gährröhrchen gefüllt mit konz. Schwefelsäure auf:

Das Gährröhrchen dient dazu dass eventueller Überdruck entweichen kann aber dennoch alles Luftdicht abgeschlossen bleibt. Ich rate dringend dazu ein Gährröhrchen mit Schliffkern zu verwenden, die Silikondichtung meines Quickfits war nach kurzer Zeit völlig zerfressen.
Nun lässt man den Kolben 2-3 Tage lang stehen, nach dieser Zeit sollte sich laut der Literatur der Kolbeninhalt vollständig verflüssigt haben. Dies war bei mir allerdings auch nach mehr als einer Woche noch nicht der Fall, weshalb ich schließlich einen Rückflusskühler (ein Luftkühler reicht aus) aufgesetzt habe und den Kolben vorsichtig erhitzt habe:

Nach einiger Zeit bildeten sich erste Tröpfchen an der Kolbenwand, welche kurze Zeit später auch im Rückflusskühler kondensierten und heruntertropften. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm rasch zu, bis sich schließlich fast alles verflüssigt hatte und ohne weiteres erhitzen unter Rückfluss siedete. Nachdem die Reaktion beendet war waren nur noch wenige feste Bestandteile (wohl unreagiertes Phosphorpentachlorid) in dem Gemisch vorhanden:



Man setzt nun eine Destillierbrücke auf und destilliert das entstandene Oxalylchlorid-Phosphoroxychlorid-Gemisch ab:

Nachdem fast alles übergegangen war begann sich an den Kolbenwänden und in der Destillierbrücke eine weiße Substanz niederzuschlagen, was wohl auf sublimierendes, unreagiertes PCl_5 zurückzuführend ist.

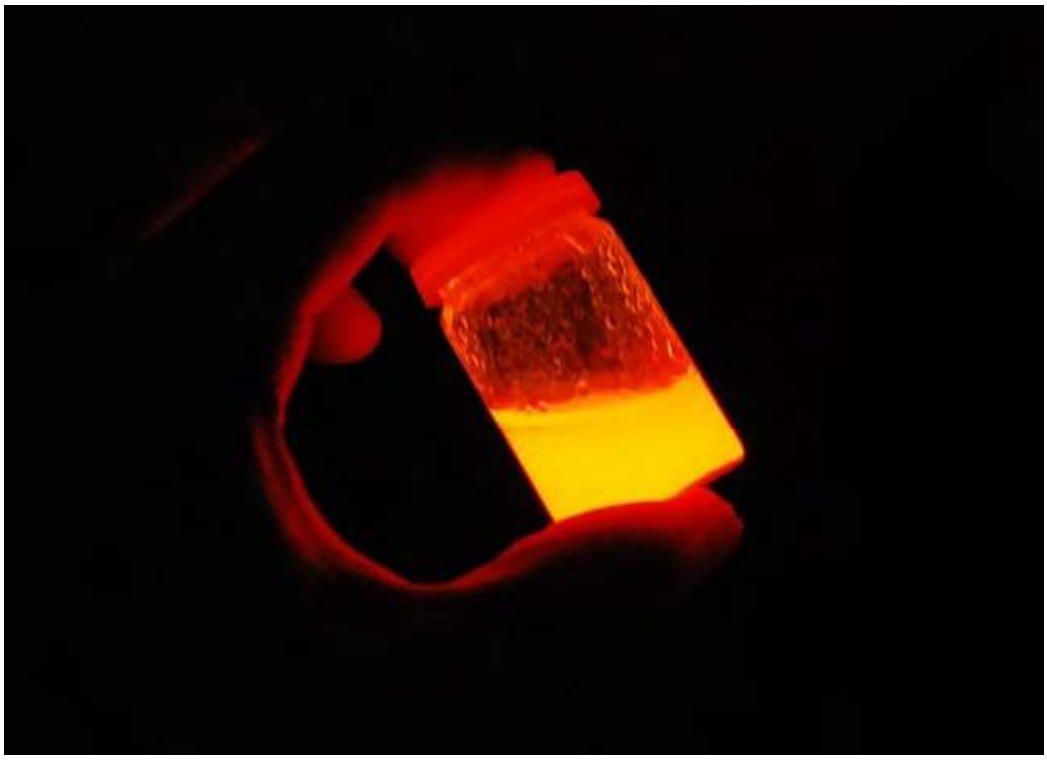
Ich habe etwa 4ml milchige (wegen des PCl_5) Flüssigkeit erhalten, welche bei etwa 60-100° überging.
Um das Oxalylchlorid vom Phosphoroxychlorid zu trennen destilliert man es über eine Kolonne, der zwischen 60° und 65° übergehende Teil enthält das Oxalylchlorid und wird aufbewahrt:

Ich habe etwa 1,6ml erhalten, ca. 34% d.Th.:

Eine solch schlechte Ausbeute ist bei dieser Synthese leider normal (die Literatur schreibt von 40%) und erklärt auch den hohen Preis von Oxalylchlorid.
Es ist immernoch mit etwas Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid verunreinigt, weshalb sich eine erneute Destillation mit einer Kolonne empfiehlt. Das PCl_3 kann man entfernen, indem man Chlor durch das Oxalylchlorid leitet, wodurch PCl_5 ausfällt und sich absetzt. Man destilliert dann erneut ab und kann gelöstes Chlor durch ausschütteln mit ein wenig Quecksilber entfernen. Anschließend muss man wieder vom gebildeten $HgCl/HgCl_2$ abdestillieren und erhält auf diese Weise recht reines Oxalylchlorid. Angesichts meiner geringen Ausbeute habe ich auf diese Aufreinigung aber verzichtet.

Das Oxalylchlorid muss in einer dichtschließenden Glasflasche mit Tefloneinlage im Deckel gelagert werden !

Um zu testen, ob auch wirklich Oxalylchlorid entstanden ist, füllt man irgendein verschließbares Gefäß (ich habe ein kleines Rollrandglas genommen) etwa zur Hälfte mit Dichlormethan oder Chloroform und gibt ein paar Tropfen des Oxalylchlorids und noch eine Spatelspitze Rhodamin B dazu. Im Dunkeln versetzt man die Lösung dann mit 1-2ml 30% Wasserstoffperoxid, verschließt das Gefäß gut und schüttelt kräftig. Falls Oxalylchlorid vorhanden ist, zeigt sich eine sehr helle, orangefarbene Chemolumineszenz, welche bis zu etwa 30sec anhält:



Erklärung:

Es finden im Wesentlichen 3 Reaktionen statt:

$(COOH)_2 + PCl_5 \longrightarrow 2CO_2 + 2HCl + PCl_3$ (die Oxalsäure wird oxidiert)

$(COOH)_2 + 2PCl_5$ ----> $2POCl_3 + (COCl)_2 + 2HCl$ (die gewünschte Reaktion)

$(COOH)_2 + 2PCl_5$ ----> $POCl_3 + CO + CO_2 + 2HCl$ (Zersetzung der Oxalsäure)

Kommentare zum Versuch