

Praktische Einführung in die Chemie

Integriertes Praktikum:

Versuch 1-5 (PSE)

Periodisches System
der Elemente



Universität Stuttgart

Versuchs-Datum:	2. Mai 2012
Gruppennummer:	8
Gruppenmitglieder:	Domenico Paone Patrick Küssner Michael Schmid
Assistent/-in:	Herr Bischoff

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Aufbau der Elektronenhülle- Aufbau des Periodensystems	3
1.2	Die Perioden	3
1.3	Die Gruppen	3
1.4	Die Orbitale	3
1.5	Das HSAB-Prinzip	4
1.6	wichtige Regeln	4
2	Löslichkeit von Silberhalogeniden	6
2.1	Aufgabenstellung	6
2.2	Versuchsdurchführung	6
2.3	Beobachtungen	6
2.4	Reaktionsgleichung	6
2.5	Interpretation	6
2.6	Das Löslichkeitsprodukt	7
2.7	Eigenschaften der Halogene	7
3	pH-Werte von Hydroxiden der dritten Hauptgruppe	8
3.1	Aufgabenstellung	8
3.2	Beobachtungen	8
3.3	Versuchsdurchführung	8
3.4	Messdaten	8
3.5	Reaktionsgleichung	8
3.6	Deutung und Auswertung	9
4	Farbigkeit von Übergangsmetallkomplexen/-verbindungen und Hauptgruppenmetallkomplexen/-verbindungen	10
4.1	Aufgabenstellung	10
4.2	Versuchsdurchführung	10
4.3	Beobachtungen	10
4.4	Reaktionsgleichungen	10
4.5	Deutung und Auswertung	11

1 Theorie

1.1 Aufbau der Elektronenhülle- Aufbau des Periodensystems

Das Periodensystem wurde von Lothar Meyer und Dimitrij Mendelejew 1869 vorgestellt. Geordnet wurden die Elemente nach steigender Atommasse (was aber falsch war). Elemente, die ähnliche Eigenschaften aufwiesen wurden in Gruppen zusammengefasst.

1.2 Die Perioden

Die Perioden stellen die Reihen des Periodensystems dar. Von links nach rechts nimmt die Zahl der Valenzelektronen um eins zu. Diese Elektronen werden in Schalen gefüllt. Das Volumen nimmt von links nach rechts ab. Grund hierfür ist, dass die Ladung des Kerns (und damit sein Potential) größer wird, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen aber räumlich der selbe bleibt, wodurch der Kern die Elektronen etwas stärker anziehen kann.

1.3 Die Gruppen

Elemente, die die selben Eigenschaften haben, werden in Gruppen (Spalten des PSE) zusammengefasst. Innerhalb der Gruppe nimmt das Atomvolumen von oben nach unten zu, weil immer eine neue Schale (K, L, M,...) hinzukommt. Unterteilt werden die Gruppen in Haupt- und Nebengruppen. Elemente, die sich in einer Gruppe befinden, haben die selbe Anzahl an Valenzelektronen.

1.4 Die Orbitale

Die Elektronenhülle eines Atoms wird in Schalen unterteilt. Um die Position eines Elektron anzugeben, führt man die vier Quantenzahlen ein.

- **Die Hauptquantenzahl n:**
Diese gibt Auskunft darüber in welcher Schale sich ein Elektron befindet
- **Die Nebenquantenzahl l:**
Es gibt vier verschieden Arten von Orbitale (s, p, d, f). Die Nebenquantenzahl sagt aus in was für ein Orbital sich ein Elektron befindet.
- **Die magnetische Quantenzahl m_l :**
Jede Orbitalart wird in verschiedene entartete Orbitale aufgeteilt (ein s, drei p, fünf d, sieben f). Die magnetische Quantenzahl zeigt an, in welchen entarteten Orbital sich ein Elektron befindet.
- **Die magnetische Spinquantenzahl m_s :**
Jedes Orbital kann zwei Elektronen aufnehmen. Da diese sich nach dem Pauli-Prinzip in einer Quantenzahl unterscheiden müssen, hat man die Spinquantenzahl eingeführt. Diese Quantenzahl gibt den Unterschied zwischen zwei Elektronen an ($m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$).

s- Orbitale

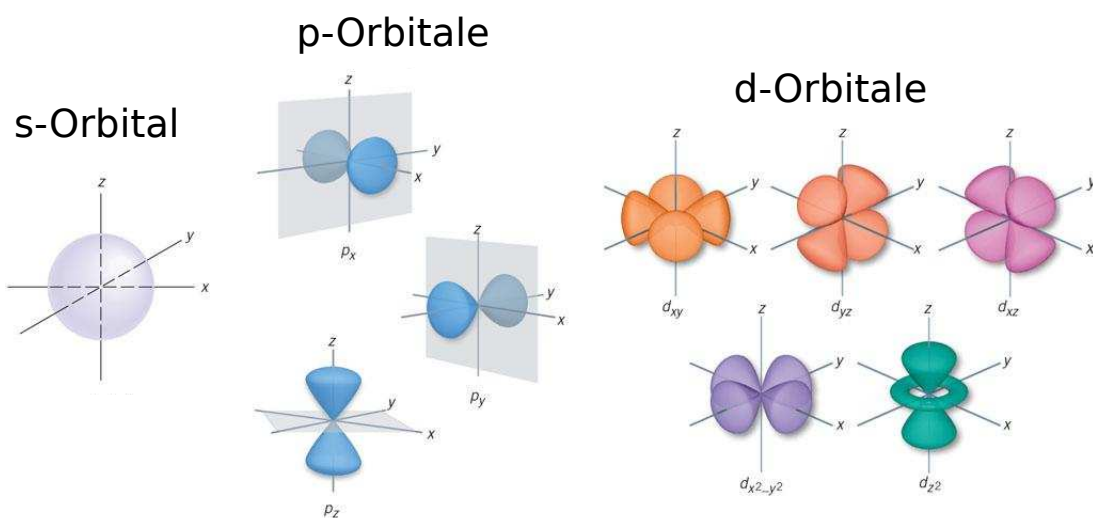
Das s-Orbital ist kugelsymmetrisch, besitzt keine Knotenfläche und ein Orbitallappen mit positiven Vorzeichen.

p- Orbitale

Das p-Orbital ist hantelförmig und besitzt zwei Orbitallappen mit einem positiven und einem negativen Vorzeichen. Zwischen den beiden Lappen existiert eine Knotenfläche, an der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen null ist.

d- Orbitale

Ab der dritten Periode tauchen auch d-Orbitale auf. Von diesen d-Orbitalen gibt es fünf entartete Orbitale. Vier davon haben die Form eines vierblättrigen Kleeblatts und bestehen aus vier Lappen. Das fünfte d-Orbital besteht nur aus 3 Lappen. Zwei davon (hantelförmig) sind entlang der z-Achse ausgerichtet und haben ein positives Vorzeichen, während der dritte Orbitallappen ringförmig ist, ein negatives Vorzeichen besitzt und sich entlang der xy-Ebene befindet.



1.5 Das HSAB-Prinzip

Das HSAB-Prinzip (auch Pearson-Konzept genannt) gibt einen wichtigen Überblick darüber, welches Teilchen bei einer *Lewis* Säure-Base-Reaktion Koordinationsverbindungen eingeht. Wichtig dafür ist die Größe der Elektronenhülle, die Ladung und die Polarisierbarkeit der *Lewis*-Säure oder Base. Sowohl harte Säuren mit harten Basen, als auch weiche Säuren mit weichen Basen, gehen eine stabile Verbindung ein, während harte Säuren mit weichen Basen (oder auch umgekehrt) eine instabile Bindung eingehen.

1.6 wichtige Regeln

Oktett-Regel:

Die Oktettregel sagt aus, dass alle Elemente danach bestrebt sind, die Elektronenkonfiguration des nächsten oder vorhergehenden Edelgases zu erreichen. Dies gelingt durch die Aufnahme, Abgabe oder das Teilen von Elektronen.

Pauli-Prinzip:

Nach dem Pauli-Prinzip können zwei Elektronen eines Atoms nie in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen.

Hundsche Regel:

Laut der Hundschen Regel werden die Orbitale aufsteigend von Orbitalen niedriger Energie zu den höherer Energie mit Elektronen besetzt, wobei entartete Orbitale erst einfach und dann doppelt besetzt werden.

2 Löslichkeit von Silberhalogeniden

2.1 Aufgabenstellung

Es soll die Löslichkeit von Silberhalogeniden in Abhängigkeit des Halogenidanions untersucht werden. Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten sind herauszuarbeiten.

2.2 Versuchsdurchführung

In drei Reagenzgläsern wird je eine Spatelspitze von KCl, KBr und KI gegeben. Hinzu kommt demineralisiertes Wasser, bis das Reagenzglas bis zur Hälfte gefüllt ist. Es werden jeweils wenige Tropfen AgNO_3 -Lösung hinzugegeben. Die dadurch entstandenen Niederschläge werden versucht mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung aufzulösen. Dies wird wiederholt, jedoch werden die Niederschläge mit konzentrierter Ammoniaklösung aufgelöst, sofern dies möglich.

2.3 Beobachtungen

Nach der Hinzugabe von wenigen Tropfen AgNO_3 wird KCl-Lösung milchig weiß, KBr-Lösung weiß mit einem Hauch von gelb und KI-Lösung beige-gelb. Der Niederschlag von AgCl (in dem Reagenzglas mit ehemaliger KCl-Lösung) wird annähernd mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ aufgelöst. Bei der anderen Gläsern ändert sich nichts. Mit Ammoniak werden die Niederschläge von AgCl und AgBr aufgelöst. Das AgI wird nicht gelöst.

2.4 Reaktionsgleichung

- Dissoziation der Silbernitrat-Lösung:
$$\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$$
- Dissoziation der Ammoniumcarbonat-Lösung:
$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}$$
$$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$$
$$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$$
$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- Dissoziation der Halogenid-Lösungen:
$$\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$$
$$\text{KBr} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Br}^-$$
$$\text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{I}^-$$
- Reaktion der Halogenid-Anionen mit Silber-Kationen:
$$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl}$$
$$\text{Br}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgBr}$$
$$\text{I}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgI}$$
- Zugabe von Ammoniak-Lösung:
$$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

2.5 Interpretation

Aus den Reaktionsgleichungen wird klar, dass durch Zugabe der Silbernitratlösung zu den Halogenid-Ionen, Silberhalogenide (die fest sind) entstehen. Die Reaktion der Halogenid-Anionen mit den Silber-Kationen ist eine Gleichgewichtsreaktion. Dennoch ist es wichtig zu erwähnen,

dass das Gleichgewicht auf der Seite des Feststoffs liegt. Durch die Zugabe der konzentrierten Ammoniak-Lösung, reagieren die Silber-Kationen zu einem Silberdiammin-Komplex, wodurch dem Gleichgewicht eines der Edukte entzogen wird. Nun verschiebt sich das Gleichgewicht nach dem *Prinzip von Le-Chatelier* zugunsten der Seite, welcher das Edukt entzogen worden ist. Daraus folgt, dass das Silberhalogenid in Lösung übergeht und sich der Niederschlag auflöst. Durch die Zugabe von konzentrierter Ammoniumcarbonat-Lösung läuft im Prinzip genau derselbe Reaktionsmechanismus ab. Der Ammoniak des dissoziierten Ammoniumcarbonats reagiert wie oben beschrieben mit den Silberkationen zu einem Silberdiamminkomplex. Dennoch stellt sich durch das dissoziierte Ammoniumcarbonat ein Gleichgewicht zwischen Ammoniak, Ammonium-Ionen, Carbonat-Ionen, Hydrogencarbonationen und Kohlenstoffdioxid ein. Dadurch wird die Fähigkeit des Ammoniaks die Silberkationen zu binden und Komplexe zu bilden geschwächt.

2.6 Das Löslichkeitsprodukt

Das Löslichkeitsprodukt K_L ist ein wichtiges Maß, um die Löslichkeit eines Stoffen zu qualifizieren. Für die Silberhalogenide in unserem Versuch lassen sich folgende Werte finden ¹:

- $K_L(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$
- $K_L(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$
- $K_L(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$

Nach der Definition des Löslichkeitsproduktes ist die Löslichkeit umso schlechter, je kleiner der Wert des Löslichkeitsproduktes ist. Dies bedeutet, dass sich das Silberiodid am schlechtesten lösen lässt und Silberchlorid am besten, was mit der Beobachtung des Versuches übereinstimmt.

2.7 Eigenschaften der Halogene

Zu den Halogene (siebte Hauptgruppe) gehören die Elemente Flour (F), Chlor (Cl), Brom(Br), Iod(I) und Astat (At). Eine sehr wichtige Eigenschaft der Halogene ist, dass sie mit Wasserstoff Halogenwasserstoffe bilden, die in Wasser eine saure Lösung bilden (z.B HCL). Interessant ist auch, dass elementare Halogene molekular Vorkommen und eine charakteristische Farbe aufweisen, die sich mit steigender Atommasse vertieft. Da Halogene sieben Valenzelektronen besitzen, sind sie reaktionsfreudig, da sie laut der Oktett-Regel versuchen die Edelgaskonfiguration zu erreichen.

¹<http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/silber.html> (05.05.2012, 16:28)

3 pH-Werte von Hydroxiden der dritten Hauptgruppe

3.1 Aufgabenstellung

Es sind die pH-Werte der Hydroxide beziehungsweise der Oxid-Hydroxide, der Elemente in der dritten Periode zu bestimmen. Der Übergang vom alkalischen zu saurem Verhalten ist für den Übergang von metallischen zu nichtmetallischen Elementen der dritten Periode zu dokumentieren.

3.2 Beobachtungen

Der pH-Wert der NaOH-Lösung beträgt 12 – 14 und ist blau-grün. Der pH-Wert der Mg(OH)₂-Lösung beträgt 7 – 8 und ist gelb. Die Al(OH)₃-Lösung ist gelb und besitzt einen pH-Wert von 7. Gelb ist die Si(OH)₄-Lösung, sie besitzt einen pH-Wert von 7 – 8. Die PO(OH)₃-Lösung besitzt einen pH-Wert von 2 – 3 und ist rot-orange. Rot, mit einem pH-Wert von 1 ist die SO₂(OH)₂-Lösung. Die ClO₃(OH)-Lösung besitzt einen pH-Wert von 1 und ist rot.

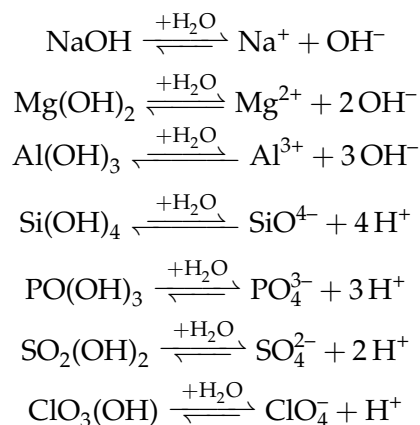
3.3 Versuchsdurchführung

In sieben Reagenzgläsern werden Lösungen von NaOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃, Si(OH)₄, PO(OH)₃, SO₂(OH)₂ und ClO₃(OH) hergestellt. Bei festen Verbindungen wird eine Spatelspitze der Substanz mit demineralisiertem Wasser verdünnt, bis das Reagenzglas zur Hälfte gefüllt ist. Bei flüssigen Verbindungen wird das Reagenzglas bis zur Hälfte mit demineralisiertem Wasser gefüllt. Mit einer Tropfpipette wird die flüssige Verbindung ins Glas gefüllt (ca. 3 – 5mm). Der pH-Wert wird mit Universalindikatorpapier gemessen.

3.4 Messdaten

gelöster Stoff	pH-Wert	Farbe des Universalindikator-papiers
NaOH	12 – 14	blau-grün
Mg(OH) ₂	7 – 8	gelb
Al(OH) ₃	7	gelb
Si(OH) ₄	6 – 7	gelb-orange
PO(OH) ₃	2 – 3	rot-orange
SO ₂ (OH) ₂	1	rot
ClO ₃ (OH)	1	rot

3.5 Reaktionsgleichung



3.6 Deutung und Auswertung

Die Hydroxid-Ionen von Natrium, Magnesium und Aluminium dissoziieren in Wasser, daher wirken diese als Base. Anzumerken ist, dass sich das Dissoziationsgleichgewicht von Natrium zu Aluminium von der Produkt- auf die Eduktseite verlagert. Daher hat Aluminiumhydroxid einen niedrigeren pH-Wert als Natriumhydroxid. Die Hydroxide der anderen 4 Chemikalien dissoziieren unter Abgabe von Protonen. Daher wirken diese als Sauer. Wobei Kieselsäure($\text{Si}(\text{OH})_4$) eine sehr schwache Säure ist und kaum in Wasser dissoziiert. Die Hydroxide verhalten sich so unterschiedlich, da Metalle in Wasser Basen bilden und Nichtmetalle, Säuren. Da die Atome des Silizium, Phosphor, Schwefel und Chlor eine sehr hohe Elektronegativität besitzen ist es ihnen nicht möglich fünf, sechs oder sieben Hydroxide zu binden. Stattdessen werden Bindungen mit Sauerstoff eingegangen. Daher reagieren sie nicht basisch. Auf dem Chemikalienblech ist keine $\text{Si}(\text{OH})_4$ zu finden, da diese nicht in Glas gelagert werden kann. Stattdessen wird sie selbst hergestellt in dem SiO_2 mit Wasser gemischt wird.

4 Farbigkeit von Übergangsmetallkomplexen/-verbindungen und Hauptgruppenmetallkomplexen/-verbindungen

4.1 Aufgabenstellung

Im Versuch soll der Zusammenhang zwischen Übergangsmetalle und Hauptgruppenmetallverbindungen bezüglich ihrer Farbigkeit und deren Entstehung verglichen werden.

4.2 Versuchsdurchführung

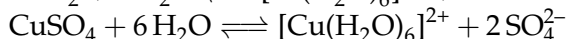
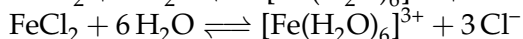
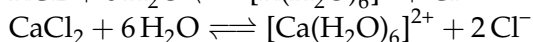
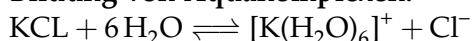
Im ersten Teil wird in vier Reagenzgläsern je eine wässrige Lösung von KCl, CaCl₂, FeCl₃ und CuSO₄ gefüllt. Dazu wird je eine Spatelspitze der Substanz in ein Reagenzglas gegeben und mit demineralisiertem Wasser auf die Hälfte der Glashöhe aufgefüllt. Die Farben, die nun zu sehen sind werden dokumentiert. Nach dem Dokumentieren der Farben werden die verschiedenen Lösungen ca. 2cm hoch mit Ammoniak-Lösung versetzt. Nach kurzem Umrühren mit einem Glasstab werden die zu beobachtenden Farbänderungen und der Niederschlag (falls vorhanden) dokumentiert. Im zweiten Teil werden 4 Lösungen aus K₂SO₄, K₂CrO₄, KClO₄ und KMnO₄ in vier Reagenzgläsern hergestellt (wie im ersten Teil). Die zu beobachteten Farben werden dokumentiert.

4.3 Beobachtungen

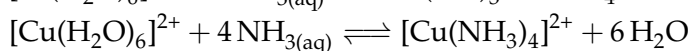
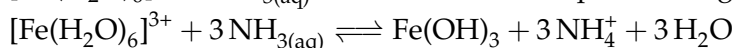
Durch Zugabe von demineralisiertem Wasser kann beim Eisenchlorid eine deutliche Gelbfärbung erkannt werden. Beim Kupfersulfat lässt sich eine schwache bläuliche Färbung erkennen. Die Lösungen mit Kalium- und Calciumchlorid bleiben farblos klar. Wird das Ammoniak hinzu gegeben werden die bereits beobachteten Farben verstärkt. Die Lösungen mit Kalium- und Calciumchlorid bleiben aber weiterhin farblos und klar. Bei der Eisen(III)chloridlösung lässt sich ein flockiger, braunrötlicher Ausfall erkennen, der mit der Zeit oben absetzt. Die Kupfer(II)sulfatlösung färbt sich durch Zugabe der Ammoniaklösung tiefblau (vergleichbar mit Tintenblau, nur etwas heller). Die Kaliumperchloratlösung, wie auch die Kaliumsulfatlösung bleiben klar. Die Kaliumchromatlösung jedoch nimmt ein helles, klares Gelb an. Die Kaliumpermanganatlösung dagegen färbt sich stark (dunkel) lila

4.4 Reaktionsgleichungen

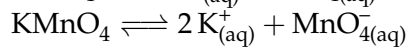
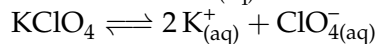
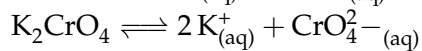
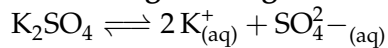
Bildung von Aquakomplexen:



Bildung von Amminkomplexen:



Reaktionsgleichungen des zweiten Teil:



4.5 Deutung und Auswertung

Der Versuch zeigt, dass die Metalle (die Kationen) für die verschiedenen Farben verantwortlich sind. Wären es die Anionen müssten zum Beispiel alle Chloride die selbe oder eine ähnliche Farbe aufweisen. Auch die Verbindungen die ein Nebengruppenelement (die Kaliumverbindungen) beinhalten, weisen verschiedene Farben auf. Gerade dies zeigt, dass nur Übergangsmetalle (Elemente mit besetzten d-Orbitalen) farbige Verbindungen eingehen.

Erster Teil:

Löst man KCl, CaCl₂, FeCl₃, CuSO₄ in Wasser bilden sich zunächst Aquakomplexe, aber nur die Komplexe mit Fe³⁺ und Cu²⁺ zeigen eine Färbung. Werden die Wassermoleküle (die späteren Liganden der Komplexe) in die Nähe des Zentralatoms gebracht, kommt es aufgrund der abstoßenden Wirkung zwischen d-Elektronen und Liganden zur Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale. Dabei werden die normalerweise entarteten d-Orbitale des Zentralatoms in unterschiedliche Energieniveaus aufgeteilt. Trifft nun Licht (Photonen) auf das Zentralatom, kann durch Absorption eines Photons ein Elektron in einen höheren Energiezustand der benachbarten Orbitale gehoben werden. Durch emittieren eines Photons kann ein Elektron wieder auf das ursprüngliche Energieniveau zurückfallen. Hierbei wird Licht mit einer bestimmten Wellenlänge und damit auch Farbe frei, die abhängig von der Differenz der Energieniveaus ist. Das Licht befindet sich dann aber im nicht sichtbaren Bereich und kann somit nicht vom menschlichen Auge erfasst werden. Nur die Absorption von Photonen und eine damit verbundene Farbänderung kann vom menschlichen Auge erfasst werden, da es sich dann im sichtbaren Bereich befindet. Bei Kationen, die keine besetzten d-Orbitale besitzen, ist meist keine Farbänderung zu erzielen, da diese Verbindungen mit Hauptgruppenmetallen in der Regel Edelgaskonfiguration erreichen (der am wenigsten reaktive Zustand). Es kommt also nicht zur Ligandenfeldaufspaltung, oder wenn doch nur sehr schwach. Auch aus energetischen Gründen ist eine Farbänderung kaum möglich, da die d-Orbitale aufgrund ihrer energetisch sehr hohen Lage häufig nur zuletzt besetzt werden. Nach Zugabe von Ammoniak ändert sich die Farbe der Aquakomplexe nicht, da sich kein neuer Komplex bildet. Die Komplexe der Hauptgruppenmetalle bleiben immer noch farblos und klar (selbe Erklärung wie oben). Der Hexaqua-eisen(III) Komplex sowie der Hexaqua-kupfer(II) Komplex bilden aber durch Zugabe von Ammoniak neue Komplexe, die die Farbe intensiver erscheinen lassen. Hexaqua-eisen(III) wird dadurch zu Eisenhydroxid (gemein hin als Rost bekannt), Ammonium und Wasser. Hexaqua-kupfer(II) wird zu Tetramminkupfer(II) und Wasser.

Zweiter Teil:

Die Farbigkeit von Komplexen kann nicht nur durch die Ligandenfeldaufspaltung erklärt werden sondern auch durch den CHARGE-TRANSFER-VORGANG. Die starken Farben des Kaliumchromat und des Kaliumpermanganat lassen sich zum Beispiel dadurch erklären. Hierbei kommt es durch die Absorption eines Photons zu einem Elektronenübergang zwischen Ligand und Metallatom. Im Versuch wird so ein Elektron des Sauerstoffs auf das Mangan- und Chromatom übertragen. Die hohen Oxidationsstufen (+7) von Mangan und Chrom begünstigen den Elektronenübergang zum Übergangsmetall. Dadurch nimmt ein Beobachter die Komplementärfarbe des absorbierten Lichtes wahr.