Periodensystem

Integriertes Praktikum

Verfasser: Julian Krauß, Luca Nils Knödler,

Emil Rauscher

Matrikelnummer: 3664757, 3659652, 365222

E-Mail-Adressen: 184060@stud.uni-stuttgart.de

182549@stud.uni-stuttgart.de

182994@stud.uni-stuttgart.de

Assistentin: Selina Itzigehl

Versuchsdatum: 8.12.2022 1. Abgabe: 12.12.2022

2.Abgabe: 19.12.2022

Inhalt

1 Theorie	1
1.1 Aufbau des Periodensystems	1
1.2 Die Perioden	1
1.3 Die Gruppen	1
1.4 Die Orbitale	2
1.4.1 s-Orbitale	2
1.4.2 p-Orbitale	3
1.4.3 d-Orbitale	3
1.5 Das HSAB-Prinzip	4
2 Aufgabenstellung, Versuchsanleitung und Auswertung	4
2.1 Aufgabenstellung	4
2.2 Durchführung	4
2.3 Beobachtung	4
2.4 Reaktionsgleichungen	5
2.5 Interpretation	5
2.6 Das Löslichkeitsprodukt	6
2.7 periodische Eigenschaften der Halogene	6
3. Versuch 2	7
3.1 Aufgabenstellung	7
3.2 Versuchsaufbau und Durchführung	7
3.3 Beobachtung und abgelesene pH-Werte	7
3.4 Dissoziationsgleichungen	8
3.5 Interpretation	8
4. Versuch 3: Vergleich der Farbigkeit von Übergangsmetallkomplexen/	- verbindungen und
Hauptgruppenmetallkomplexen/-verbindungen	9
4.1 Aufgabenstellung	
4.2 Durchführung	9
4.3 Beobachtung	10
4.4 Auswertung	10

1 Theorie

1.1 Aufbau des Periodensystems

Das Periodensystem der Elemente wurde erstmalig 1869 von Lothar Meyer und Dimitrij Mendelejew vorgestellt. Zu Beginn wurden die Elemente nach steigenden Atommassen geordnet, dies ist aus heutiger Sicht nicht immer korrekt. Da manche Elemente ähnliche Eigenschaften besaßen, wurden sie in Gruppen zusammengefasst. Das erste Periodensystem enthielt noch einige Lücken, dies lag daran, dass manche Elemente noch nicht entdeckt wurden.

1.2 Die Perioden

Die Perioden sind die Zeilen des Periodensystems. Die Elektronen des Atoms befinden sich in Schalen um den Atomkern, pro Periode kommt eine Schale hinzu. Innerhalb einer Periode nach rechts zu wandern, erhöht die Valenzelektronenzahl pro Element immer um eins. Dadurch, dass die Ladung der Atomkerne von rechts nach links größer wird, wird das Volumen immer kleiner, da sie die Elektronen näher zu sich ziehen.

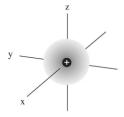
1.3 Die Gruppen

Elemente mit ähnlichen Eigenschaften stehen in der gleichen Gruppe, sie sind die Spalten des Periodensystems. Es gibt so 18 Gruppen. Alle Elemente einer Gruppe haben die gleiche Anzahl an Valenzelektronen und somit auch die gleichen möglichen maximalen und minimalen Oxidationsstufen.

1.4 Die Orbitale

Jede Schale eines Atoms ist noch einmal aufgeteilt in Orbitale. Um zu bestimmen, wo sich ein Elektron in der Außenhülle befindet, werden die Quantenzahlen verwendet. Die Hauptquantenzahl n gibt die Schale an, in der sich das Elektron befindet, theoretisch könnte diese Zahl von eins bis unendlich gehen, nach heutigem Stand gibt es allerdings nur 7 Schalen. Die Nebenquantenzahl / gibt die Orbitalart an, in der sich das Elektron befindet. Die einzelnen Orbitalarten wurden durchnummeriert (s-Orbital: l = 0, p-Orbital: l = 1, d-Orbital: l = 2, f-Orbital: *l* = 3) jedoch gibt es von den Orbitalarten verschiedene energiegleiche Orbitale. Welches entartete Orbital gemeint ist wird durch die magnetische Quantenzahl m_1 bestimmt, sie geht von -/ bis +/. Jedes Orbital kann 2 Elektronen aufnehmen, deren Unterschied wird durch die magnetische Spinnquantenzahl $m_{\rm S}\left(\left(-\frac{1}{2}\right),\left(+\frac{1}{2}\right)\right)$ angegeben. Orbitale werden nach zwei Regeln besetzt. Die erste ist das Pauli-Prinzip, dieses besagt, dass zwei Elektronen eines Atoms nie in allen Quantenzahlen übereinstimmen können. Die zweite Regel ist die Hund'sche Regel, sie besagt, dass bei der Elektronenbesetzung zuerst energetisch niedrigere, und dann energetisch höhere Orbitale besetzt werden. So kommt in jeder Schale theoretisch ein Orbital hinzu, diese liegen jedoch oft energetisch so hoch, dass sie erst später besetzt werden.

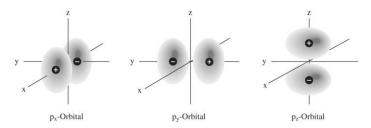
1.4.1 s-Orbitale



(Abbildung 1. Schematische Darstellung eines 1s Orbitals und dessen Orientierung im Koordinatensystem)

Das s-Orbital ist kugelsymmetrisch und tritt in jeder Periode auf. Das 1s Orbital hat keine Knotenfläche und nur einen Orbitallappen.

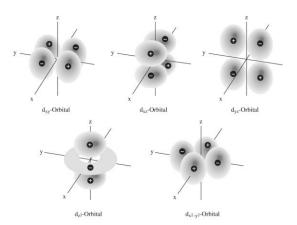
1.4.2 p-Orbitale



(Abbildung 2. Schematische Darstellungen der 2. p-Orbitale und deren Orientierung im Koordinatensystem)

p-Orbitale existieren ab der 2. Periode. Sie werden oft als hantelförmig bezeichnet. p-Orbitale bestehen aus 2 Orbitallappen, mit jeweils unterschiedlichem Vorzeichen. Zwischen den Lappen gibt es eine sogenannte Knotenfläche, dort ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons null. Die 3 Orbitale sind nach den Achsen eines Koordinatensystems angeordnet und werden dementsprechend p_x , p_y , p_z genannt.

1.4.3 d-Orbitale



(Abbildung 3: Schematische Darstellungen der 3 d-Orbitale und deren Orientierung im Koordinatensystem)

Im Gegensatz zu den anderen Orbitalen, sehen die d-Orbitale nicht alle gleich aus. So weisen vier jeweils die Form eines Kleeblattes auf, drei Orbitale sind so ausgerichtet, dass sie jeweils zwischen den Koordinatenachsen liegen. Die Lappen des dx^2-y^2 Orbital liegen genau auf der x-und y-Achse. Die Lappen des dz^2 Orbital sind genau auf der z-Achse. Alle Orbitale weisen 2 Knotenflächen auf.

1.5 Das HSAB-Prinzip

Das HSAB-Prinzip (Hard and Soft Acids and Bases) gibt einen Überblick, wie einfach eine Säure oder eine Base polarisierbar ist. Ist ein Atom, beziehungsweise Molekül leicht polarisierbar spricht man von einem weichen Teilchen, ist das Atom beziehungsweise Molekül, schwer zu polarisieren spricht man von einem harten Teilchen. Säuren, die aus harten Säuren und weichen Basen bestehen, sind leicht zu protonisieren. Dasselbe gilt für weiche Säuren mit harten Basen.

2 Aufgabenstellung, Versuchsanleitung und Auswertung

2.1 Aufgabenstellung

Ziel dieses Versuches war es das Löslichkeitsverhalten verschiedener Silberhalogenide in Abhängigkeit des Halogenidanions zu betrachten. Dabei sollte die Ähnlichkeit verschiedener Elemente der gleichen Gruppe untersucht werden.

2.2 Durchführung

In drei Reagenzgläser wurde 3 cm hoch demineralisiertes Wasser gegeben, dann wurde in jedem Reagenzglas je eine Spatelspitze Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumiodid gelöst. Daraufhin wurden in jedes Reagenzglas einige Tropfen Silbernitrat gegeben. Daraufhin wurde versucht die entstandenen Niederschläge mit einer Spatelspitze Ammoniumcarbonat zu lösen. Dieser Versuch wurde wiederholt, allerdings wurde diesmal versucht die Niederschläge mit konzentrierter Ammoniaklösung zu lösen.

2.3 Beobachtung

Alle Stoffe lösten sich gut in Wasser, bei der Zugabe von Silbernitrat war bei Kaliumchlorid ein rein weißer Niederschlag, bei Kaliumbromid ein weiß-gelblicher Niederschlag und bei Kaliumiodid ein gelber Niederschlag zu beobachten. Bei Zugabe von Ammoniumcarbonat wurde der Niederschlag der Kaliumchloridlösung etwas blasser, bei den anderen Reagenzgläsern, war keine Veränderung zu beobachten.

2.4 Reaktionsgleichungen

(a) Lösung der Kaliumhalogenide in Wasser

$$KCl_{(s)} \rightleftharpoons K_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$$

Die Reaktionsgleichungen für Kaliumbromid und Kaliumiodid sind analog.

(b) Lösung von Silbernitrat in Wasser

$$AgNO_{3(aq)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + NO^{-}_{3(aq)}$$

(c) Reaktion der Halogenanionen mit den Silberkationen

$$Cl_{(aq)}^{-} + Ag_{(aq)}^{+} \rightleftharpoons AgCl_{(s)}$$

$$Br_{(aq)}^{-} + Ag_{(aq)}^{+} \rightleftharpoons AgBr_{(s)}$$

$$I_{(aq)}^{-} + Ag_{(aq)}^{+} \rightleftharpoons AgI_{(s)}$$

(d) Ammoniumcarbonat in Wasser

$$(NH_4)_2CO_{3(s)} \rightleftharpoons \supseteq 2NH_{3(aq)} + H_2CO_{3(aq)}$$

(e) Reaktion von Silberkation mit Ammoniak

$$AgCl_{(s)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]_{(aq)}^+ + Cl^-$$

2.5 Interpretation

Es ist ersichtlich, dass sich durch die Zugabe von Silbernitrat feste Silberhalogenide bilden, die dann als Niederschlag zu sehen sind. Gibt man nun Ammoniumcarbonat hinzu, so reagiert dieses zunächst in einer Gleichgewichtsreaktion mit Wasser zu Ammoniak und Hydrogencarbonat. Das Ammoniak bildet nun mit dem Silberion einen Diaminkomplex und trennt so das Halogenidion von dem Silber. Der Niederschlag geht wieder in Lösung. Da es sich bei der Reaktion von Ammoniumcarbonat zu Ammoniak und Hydrogencarbonat um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist die Ammoniakkonzentration relativ gering. Das erklärt, wieso fast keine Veränderung der Lösungen erkennbar war. Sobald das Ammoniumcarbonat durch konzentrierte Ammoniaklösung ersetzt wurde, wurde das Gleichgewicht in

Reaktionsgleichung (e) deutlich auf die Produktseite verschoben. Der Niederschlag wurde gelöst.

2.6 Das Löslichkeitsprodukt

Das Löslichkeitsprodukt K_L ist ein fester Wert, der angibt, wie hoch die maximale Konzentration eines Salzes in Lösung sein kann. [4]

 $K_L(AgCl): 2.10^{-10} \cdot mol^2 \cdot l^{-2}$

KL(AgBr): 5·10⁻¹³· mol²·l⁻²

KL(AgI): 1·10⁻¹⁶· mol²·l⁻²

2.7 Periodische Eigenschaften der Halogene

Die Halogene befinden sich in der siebten Hauptgruppe und sind so noch ein Elektron in der Valenzelektronenschale vom Edelgaszustand entfernt, deshalb reagieren Halogene fast ausschließlich unter Elektronenaufnahme. Da Halogenen nur ein Elektron bis zum Edelgaszustand fehlt sind alle Halogene sehr reaktiv. Halogene liegen meist zweiatomig vor und teilen sich so ein Elektron, um näher am Edelgaszustand zu sein.

3. Versuch 2

3.1 Aufgabenstellung

Im Teilversuch 2 wurden die *p*H-Werte der Hydroxide bzw. Oxid-Hydroxide der dritten Periode untersucht und im Zusammenhang mit diesen das saure bzw. alkalische Verhalten der Stoffe.

3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Sieben Reagenzgläser wurden in einen Reagenzglashalter gestellt und nach der Reihe mit einer Spatelspitze der Metall-/Nichtmetallhydroxide (NaOH, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Si(OH)_4$ bzw. SiO_2) befüllt und dann zur Hälfte mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Bei den flüssigen Reagenzien ($PO(OH)_3$, $SO_2(OH)_2$, $ClO_3(OH)$) wird das Reagenzglas zur Hälfte mit demineralisiertem Wasser gefüllt und danach einige Tropfen der Oxid-Hydroxide hinzugegeben. Die einzelnen pH-Werte werden mit Universalindikatorpapier bestimmt.

3.3 Beobachtung und abgelesene pH-Werte

Nach dem Auftragen auf Indikatorpapier wurde eine Farbveränderung festgestellt und folglich die Farbe nach der Skala des Universalindikators interpretiert.

Tabelle (1).: Die einzelnen Lösungen und deren beobachtete Farbe auf Universalindikatorpapier mit den vermuteten pH-Werten.

Lösung	Beobachtete Farbe	<i>p</i> H-Wert
NaOH	Dunkelgrün bis Blau	12
$Mg(OH)_2$	Gelbgrün	8/9
Al(OH) ₃	Gelb	7/8
SiO ₂	Orange	7
PO(OH) ₃	Rotorange	2/3
SO ₂ (OH) ₂	Rot	1
ClO ₃ (OH)	Rot	1

3.4 Dissoziationsgleichungen

Alle Dissoziationen finden in Wasser statt.

$$NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons Na^{+} + OH^{-}$$

$$Mg(OH)_{2_{(aq)}} \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^{-}_{(aq)}$$

$$Al(OH)_{3_{(aq)}} \rightleftharpoons Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)}$$

$$SiO_{2_{(aq)}} \rightleftharpoons Si(OH)_{4_{(aq)}} \rightleftharpoons H_{3}SiO_{4}^{-} + H^{+}_{(aq)}$$

$$PO(OH)_{3_{(aq)}} \rightleftharpoons H_{2}PO_{4_{(aq)}}^{-} + H^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons HPO_{4}^{2-} + 2H^{+} \rightleftharpoons PO_{4}^{3-} + 3H^{+}$$

$$SO_{2}(OH)_{2_{(aq)}} \rightleftharpoons HSO_{4_{(aq)}}^{-} + H^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons SO_{4}^{2-} + 2H^{+}$$

$$ClO_{3}(OH)_{(aq)} \rightleftharpoons ClO_{4_{(aq)}}^{-} + H^{+}_{(aq)}$$

3.5 Interpretation

Die Hydroxide verhalten sich unterschiedlich; Je weiter man in der Periode nach rechts wandert, desto saurer reagieren die Stoffe in Wasser. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die ersten drei Stoffe (Natriumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid) in Wasser zum jeweiligen Kation und einem (NaOH), zwei (Mg(OH)₂), oder drei Al(OH)₃ Hydroxid-Anion(-en) dissoziieren, welche das Wasser basisch machen. Siliziumdioxid sowie Aluminiumhydroxid dissoziieren kaum bis gar nicht in Wasser und somit sind ein neutrale pH-Werte messbar. Die restlichen drei Stoffe nahezu $(PO(OH)_3, SO_2(OH)_2 \text{ und } ClO_3(OH))$ geben in Wasser H⁺-lonen ab und verändern so den pH-Wert ins Saure. Das saure Verhalten der Stoffe ist erklärbar, durch die starke kovalente Bindung zwischen Sauerstoff und dem jeweiligen Zentralatom das H⁺mehr polarisiert und so leichter abgetrennt werden kann. PO(OH)₃, SO₂(OH)₂ und ClO₃(OH) existieren als Oxid-Hydroxide, da Phosphor, Schwefel und Chlor hohe Elektronegativitäten besitzen und somit lieber Oxid-Hydroxide bilden, da eine Bindung zu Sauerstoff für die Zentralatome energetisch günstiger ist. Außerdem ist gar nicht genug Platz um das Zentralatom um 5/6/7 Hydroxide zu binden.

4. Versuch 3: Vergleich der Farbigkeit von Übergangsmetallkomplexen/-verbindungen und Hauptgruppenmetallkomplexen/-verbindungen

4.1 Aufgabenstellung

Ziel des Versuches war es, Verbindungen von Hauptgruppenmetallen und Übergangsmetallen zu untersuchen. Es ging dabei hauptsächlich um ihre Farbe und ihre Entstehung, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu erkennen.

4.2 Durchführung

Teil A:

Es wurden vier wässrige Lösungen von Kaliumchlorid (KCl), Calciumchlorid (CaCl₂), Eisen(III)-Chlorid (FeCl₃) und Kupfersulfat (CuSO₄) hergestellt, indem je eine Spatelspitze der Salze in ein Reagenzglas gegeben wurde und diese danach zu $\frac{1}{4}$ mit demin. Wasser gefüllt wurden. Die Farben der Lösungen wurden dokumentiert. Danach wurde zu jeder Lösung eine Pipette Ammoniaklösung hinzugegeben und die zu beobachtenden Farben und Bodensätze dokumentiert.

Teil B:

Es wurden vier wässrige Lösungen von Kaliumsulfat (K₂SO₄), Kaliumchromat (K₂CrO₄), Kaliumperchlorat (KClO₄) und Kaliumpermanganat (KMnO₄) analog zu *Teil A* hergestellt. Die Farben der Lösungen wurden dokumentiert.

4.3 Beobachtung

Teil A:

Kaliumchlorid und Calciumchlorid bildeten weder in der wässrigen Lösung noch in der Ammoniaklösung eine farbige Lösung.

Das Eisenchlorid bildete in Wasser eine gelbe Lösung und nach Hinzugeben der Ammoniaklösung entfärbte sich die Eisenlösung und es bildete sich ein orangebrauner Niederschlag.

Das Kupfersulfat bildete in Wasser eine hellblaue Lösung und nach Hinzugeben der Ammoniaklösung verfärbte sich die Lösung dunkelblau und es bildete sich ein hellblauer Niederschlag.

Teil B:

Kaliumsulfat und Kaliumperchlorat bildeten in Wasser keine farbige Lösung. Kaliumchromat bildete in Wasser eine hellgelbe Lösung. Kaliumpermanganat bildete in Wasser eine tiefviolette Lösung

4.4 Auswertung

Teil A:

Reaktionen der Verbindungen in Wasser:

$$KCl_{(s)} \rightleftharpoons K_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$$

$$CaCl_{2(s)} \rightleftharpoons Ca_{(aq)}^{2+} + 2Cl_{(aq)}^{-}$$

$$FeCl_{3(aq)} \rightleftharpoons Fe_{(aq)}^{3+} + 3Cl_{(aq)}^{-} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_6]_{(aq)}^{3+}$$

$$CuSO_{4(s)} \rightleftharpoons Cu_{(aq)}^{2+} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_6]_{(aq)}^{2+}$$

Reaktion von Ammoniak in Wasser:

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(1)} \rightleftharpoons NH_{4(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$$

Reaktion der Lösungen mit der Ammoniaklösung:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq))} \rightleftharpoons Fe(OH^{-})_3 + 6H_2O_{(I)}$$

$$[Cu(H_2O)_6]^{2^+}{}_{(aq)} + 4NH_{3(aq)} \, \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2^+}{}_{(aq)} + 6H_2O_{(I)}$$

Teil B:

Reaktionen der Verbindungen in Wasser:

$$K_2SO_{4(s)} \rightleftharpoons 2K_{(aq)}^+ + SO_4^{2-}$$

$$K_2CrO_{4(s)} \rightleftharpoons 2K_{(aq)}^+ + CrO_{(aq)}^{2-}$$

$$KCIO_{4(s)} \rightleftharpoons K^{+}(aq) + CIO_{4}^{-}(aq)$$

$$KMnO_{4(s)} \rightleftharpoons K^{+}(aq) + MnO_{4}^{-}(aq)$$

Übergangsmetalle besitzen teilweise besetzte d-Orbitale, wohingegen Hauptgruppenmetalle entweder vollbesetzte oder nichtbesetzte d-Orbitale besitzen. In Wasser bilden die Nebengruppenverbindungen aqua-Komplexe. Dabei treten die Elektronen der d-Orbitale in Wechselwirkungen mit den Liganden, hier Wasser, wobei Orbitale mit unterschiedlichen Energieniveaus entstehen: Energetisch niedrigere Orbitale und energetisch höhere Orbitale. Diese Energiedifferenz zwischen den d-Orbitalen ist die Ligandenfeldaufspaltungsenergie. Die Energie für die d-d-Übergänge erhalten die Elektronen durch Licht, aus dem weißen Licht wird die entsprechende Wellenlänge absorbiert und die Komplementärfarbe bleibt als sichtbares Licht übrig, was man als Farbe der Lösung erkennt. Da Hauptgruppenmetalle keine teilweise besetzten d-Orbitale besitzen kann es nicht zur Orbitalentartung kommen, weshalb Lösungen dieser Verbindungen farblos erscheinen.

Die Energiedifferenz zwischen den entarteten Orbitalen ist abhängig von den Liganden. Gibt man also einen stärkeren Liganden, in Form von z.B. Ammoniak, zu einer Lösung hinzu, verdrängen diese die Wasser-Liganden und die Lösung verändert ihre Farbe, was bei der Kupfersulfat-Lösung der Fall war.

Es kann aber auch zu einer Charge-Transfer-Absorption kommen, wobei ein Metallatom in mehreren Oxidationsstufen in einer Verbindung vorliegen kann. Die Energie zum Anheben ihrer Elektronen in energetisch höhere Orbitale der Bindungspartner erhält das Metallatom in Form von Licht, wobei die Komplementärfarbe des absorbierten Lichts sichtbar wird. Dieser Effekt ist verantwortlich für die Färbung der Kaliumchromat-Lösung und Kaliumpermanganat-Lösung. [3],[6]

Quellen:

[1]https://www.chemie.de/lexikon/Silberchlorid.html#:~:text=In%20Wasser%20und%20Salp etersäure%20ist,10%20mol2%2Fl2 (aufgerufen am 10.12.2022 9:27 Uhr)

[2]http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/_vlu/vers uche.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/halogenidtrennung/halogenidtrennung.v scml.html#:~:text=Der%20hellgelbe%20Ag%20Br%20-

Anteil,in%20konzentrierter%20Ammoniaklösung%20vorhanden%20ist (aufgerufen am 10.12.2022 9:35 Uhr)

[3] I. Hartenbach IP-Skript Stuttgart Wintersemester 2022/2023

[4]https://www.chemie.de/lexikon/Silberchlorid.html#:~:text=In%20Wasser%20und%20Salp etersäure%20ist,10%20mol2%2Fl2 (aufgerufen am 10.12.2022 9:27 Uhr)

[5]http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/_vlu/vers uche.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/halogenidtrennung/halogenidtrennung.v scml.html#:~:text=Der%20hellgelbe%20Ag%20Br%20-

Anteil,in%20konzentrierter%20Ammoniaklösung%20vorhanden%20ist (aufgerufen am 10.12.2022 9:35 Uhr)

[6]https://de.wikipedia.org/wiki/Charge-Transfer-

Komplexe#:~:text=Ein%20Charge%2DTransfer%2D%C3%9Cbergang%20von,dreiwertigen%20 Eisenionen%20verschoben%20werden%20k%C3%B6nnen

(aufgerufen am 10.12.22 17.00 Uhr)