Versuch 1–5 (PSE) Periodisches System der Elemente

PRAKTISCHE EINFÜHRUNG IN DIE CHEMIE

VERSUCHSTAG: 21.06.2017

1 Theorieteil

1.1 Aufbau des Periodensystems der Elemente

Das Periodensystem der Elemente lässt sich den Zeilen nach in *Perioden* und den Spalten nach in *Gruppen* unterteilen, in denen die Elemente in Reihenfolge aufsteigender *Ordnungszahl* (Kernladungszahl) aufgelistet sind. Den Elementen einer Periode lässt sich eine *Haupquantenzahl n* zuordnen. Die einzelnen Perioden sind zudem anfangend mit der K-Schale alphabetisch benannt. Innerhalb einer Periode sinkt der Atomradius von links nach rechts, da die Kernladung zunimmt und so eine größere Anziehung auf die Elektronen auswirkt. Die Gruppen lassen sich historisch in die Haupt- und Nebengruppen unterteilen, die nach IUPAC-Nomenklatur von 1 bis 18 durchnummeriert sind. Die Elemente einer Gruppe besitzten die gleiche Anzahl an Valenzelektronen, wodurch sie ähnliche Eigenschaften aufweisen. Die Hauptgruppen (also nach IUPAC 1-2, 13-18) heißen: Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Triele, Tetrele, Pentele, Chalkogene, Halogene und Edelgase, während die Nebengruppen (also IUPAC 3-12) bis auf Gruppe 3, die Selten-Erd-Metalle, nach ihrem ersten Element benannt sind.

1.2 Elektronenkonfiguration der Atome

Der Zustand der Elektronen eines Atoms lässt sich durch vier Quantenzahlen ausdrücken.

- 1. **Hauptquantenzahl** n = 1, 2, ...: Entspricht der Schale, in der sich die Valenzelektronen aufhalten.
- 2. **Nebenquantenzahl** l = 0, ..., n-1: Beschreibt die Anzahl der Unterschalen, die gleich der Hauptquantenzahl n der Schale ist. Die einzelnen l werden mit einem Buchstaben verknüpft, so ist l = 0 s, l = 1 p, l = 2 d und l = 3 f.
- 3. **magnetische Quantenzahl** m = -l, ..., +l: Jeder Unterschale sind Orbitale zuzuweisen. Die magnetische Quantenzahl m beschreibt die räumliche Anordnung, bzw. Orientierung der Orbitale.
- 4. **magnetische Spinquantenzahl** $s = \pm \frac{1}{2}$: Jedes Elektron besitzt einen Spin, entweder $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$. Je Orbital können sich maximal zwei Elektronen entgegengesetzen Spins aufhalten.

Nach dem Pauli-Prinzip können keine Elektronen eines Atoms in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Daraus folgt die letzte Aussage, dass für zwei Elektronen, die in n, l sowie in m übereinstimmen, also sich in dem selben Orbital aufhalten, notwendigerweise ihre Spins s entgegengerichtet sein müssen.

Die Verteilung der Elektronen auf die Orbitale nennt man die *Elektronenkonfiguration*. Die Orbitale werden der geringst möglichen Energie nach aufgefüllt, wobei nach der Hund'schen Regel *entartete* Orbitale, d.h. energiegleichen Orbitale, erst einfach besetzt werden. Generell steigt mit höherem n, sowie höherem l die Energie eines Orbitals. Jedoch ist beispielsweise das 4s-Orbital bei den meisten Elementen energetisch niedriger als das 3d-Orbital und wird somit zuerst besetzt.

1.3 Orbitale

1.3.1 *s*-Orbital

Es gibt nur ein *s*-Orbital. Dieses tritt in jeder Periode auf. Es liegt kugelsymmetrisch im Koordinatenursprung und hat keine Knotenfläche.

6р

7р

6s → 5d

 $7s \rightarrow 6d$

Abbildung 1: Orbitale im PSE¹

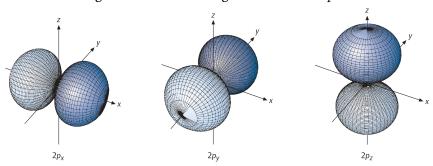


¹Quelle: Basiswissen der Chemie, Mortimer, 12. Auflage, 2015; Seite 91

1.3.2 p-Orbital

Es gibt drei verschiedene p-Orbitale, die jeweils eine Knotenfläche im Koordinatenursprung haben. Hier ist die Aufentaltswahrscheinlichkeit der Elektronen null. Man bezeichnet die Orbitale typischerweise nach der Achse an der entlang sie ausgerichtet sind.

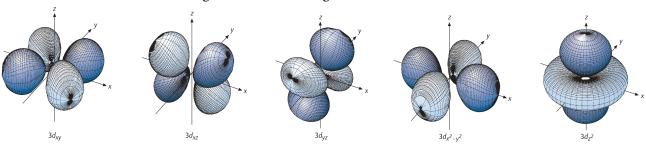
Abbildung 2: Grenzflächendiagramme der drei p-Orbitale²



1.3.3 *d***-Orbitale**

Es git fünf verschiedene d-Orbitale, die alle zwei Knotenflächen im Koordinatenursprung aufweisen. Drei davon, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} liegen jeweils zwischen den zwei Achsen, nach denen sie benannt werden. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital hat wie die drei zuvor vier Lappen, diese liegen jedoch auf der x und y Achse. Das fünfte d_{z^2} -Orbital hat nur 3 Lappen, zwei davon hantelförmig entlang der z-Achse und ein Lappen torusförmig in der x-y Ebene.

Abbildung 3: Grenflächendiagramme der fünf *d*-Orbitale³



1.4 Das HSAB-Prinzip

Das HSAB-Prinzip (Hard and Soft Acids and Bases) beschreibt die Bindungen von Lewis-Säuren und Basen. Unter harten Lewis-Säuren oder -Basen versteht man Teilchen, die einen kleinen Radius, eine hohe Ladungsdichte und kaum polarisierbar sind. Weiche Lewis-Säuren/-Basen sind hingegen solche, die einen großen Radius, eine geringe Ladungsdichte und leicht polarisierbar sind. Nach dem Pearson-Konzept sind Verbindungen zwischen jeweils harten Säuren und harten Basen, sowie zwischen jeweils weichen Säuren und weichen Basen stabil, während Kreuzungen wie harte Säure/Base mit weicher Base/Säure eher instabil sind.

²Quelle: Basiswissen der Chemie, Mortimer, 12. Auflage, 2015; Seite 86

³Quelle: Basiswissen der Chemie, Mortimer, 12. Auflage, 2015; Seite 87

2 Versuche

2.1 Löslichkeit von Silberhalogeniden

2.1.1 Aufgabenstellung

Bei diesem Versuch soll das Löslichkeitsverhalten von Silberhalogeniden untersucht werden.

2.1.2 Versuchsdurchführung

Zu erst wurden Lösungen von KCl, KBr und KI hergestellt, indem eine Spatelspitze des jeweiligen Stoffes in ein Reagenzglas gefüllt wurde und dann mit ca. 2 cm dem. Wasser befüllt wurde. Diese Lösung wurde dann mit $AgNO_3$ -Lösung versetzt. Nun wurde eine $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung erstellt (gelöst in Wasser) und dazu gegeben und beobachtet ob sich der gebildete Niederschlag wieder auflöst. Dieser Vorgang wurde dann mit konz. Ammoniaklösung wiederholt und beobachtet.

2.1.3 Beobachtung

Nachdem die Ausgangsmaterialien mit $AgNO_3$ versetzt wurden, war bei KCl ein weißer Niederschlag, bei KBr ein leicht gelber und bei KI ein gelber Niederschlag zu beobachten. Nach Zugabe von $(NH_4)_2CO_3$ kann keine Veränderung des Niederschlages beobachtet werde. Gibt man jedoch konz. Ammoniaklösung dazu, kann bei KCl und KBr ein auflösen des Niederschlages beobachtet werden, wo in gegen dazu bei der alten KI-Lösung nichts passierte.

2.1.4 Auswertung

Nach Zugabe von Wasser zum Ausgangsstoff dissoziieren diese wie folgt:

$$KCl + H_2O \Longrightarrow K^+ + Cl^-$$

 $KBr + H_2O \Longrightarrow K^+ + Br^-$

$$KI + H_2O \implies K^+ + I^-$$

Diese reagieren dann mit der AgNO₃-Lösung weiter, welche zu erst auch dissoziiert:

$$AgNO_3 + H_2O \implies Ag^+ + NO_3^-$$

$$Cl^- + Ag^+ \Longrightarrow AgCl$$

 $Br^- + Ag^+ \Longrightarrow AgBr$
 $I^- + Ag^+ \Longrightarrow AgI$

Gibt man die $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung dazu, entsteht zu ganz kleinen Teilen ein Silberdiamminkomplex, jedoch entsteht nicht genügend NH_3 bei der Dissoziation um den Feststoff aufzulösen.

Dissoziation von $(NH_4)_2CO_2$:

$$(NH_4)_2CO_3 \equiv H_2O \Longrightarrow_2 NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

 $NH_4^+ + H_2O \Longrightarrow_2 NH_3 + H_3O^+$
 $CO_3^{2-} + H_2O \Longrightarrow_2 HCO_3^- + OH^-$
 $HCO_3^- + H_2O \Longrightarrow_2 H_2CO_3 + OH^-$
 $H_2CO_3 \Longrightarrow_2 CO_2 + H_2O$

Gibt man jetzt die Ammoniaklösung hinzu entsteht ein Silberdiamminkomplex. Da die Reaktionen alles Gleichgewichtsreaktionen sind, muss nach dem Prinzip von Le-Chatelier ein Silberion in Lösung gehen und somit löst sich der Feststoff auf. Dies ist nur bei AgCl und bei AgBr der Fall, bei AgI bleibt der Feststoff unverändert.

$$Ag^+ + NH_3 \Longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$

2.1.5 Löslichkeitsprodukt

Das Löslichkeitsprodukt⁴ von den drei Silberhalogeniden beträgt:

$$\begin{split} &K_L(AgCl) = 1,7 \cdot 10^{-10} \ \frac{mol^2}{l^2} \\ &K_L(AgBr) = 5,0 \cdot 10^{-13} \ \frac{mol^2}{l^2} \\ &K_L(AgI) = 8,5 \cdot 10^{-17} \ \frac{mol^2}{l^2} \end{split}$$

2.1.6 Periodische Eigenschaften von Halogenen

Elementare Halogene liegen in zweiatomigen Molekülen vor, wie zB. F₂ oder Cl₂. Halogene wie auch ihre zweiatomige Moleküle sind sehr reaktionsfreudig und reagieren heftig, wobei die Stärke der Reaktion von Fluor zu Iod abnimmt, wie auch die Elektronegativität. Dagegen nehmen Dichte, Siede- und Schmelzpunkt auf Grund der zunehmenden Molmasse nach unten hin zu.

2.2 pH-Werte von Hydroxiden der dritten Hauptgruppe

2.2.1 Aufgabenstellung

Es wurden die pH Werte der Hydroxide bzw. Oxid-Hydroxide der ersten sieben Elemente der dritten Periode bestimmt und die Veränderung dieser beim Übergang von Metallen zu Nichtmetallen beobachtet.

2.2.2 Durchführung

Die pH-Werte wurden für folgende sieben Verbindungen bestimmt: NaOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃, Si(OH)₄, PO(OH)₃, SO₂(OH)₂ und ClO₃(OH). Dazu wurden bei festen Verbindungen jeweils eine Spatelspitze in ein Reagenzglas gegeben und dieses anschließend bis zur Hälfte mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Bei flüssigen Verbindungen wurde das Reagenzglas erst zur Hälfte mit demineralisiertem Wasser befüllt und dann jeweils 3-5mm hoch die entsprechende Verbindung hinzugegeben. Nun wurde der pH-Wert mit Indikatorpapier bestimmt (es wurde mit einem Stab betupft um Material zu sparen).

2.2.3 Beobachtung

Für die Stoffe ergaben sich folgende pH-Werte und Farben:

Abbildung 4: Gelöste Stoffe, ihr pH-Wert und ihre Farbe

Stoff	pH-Wert	Farbe
NaOH	10	dunkelgrün
$Mg(OH)_2$	8	_
$Al(OH)_3$	8	_
Si(OH) ₄	7	_
$PO(OH)_3$	2-3	rot
$SO_2(OH)_2$	0-1	lila
ClO ₃ (OH)	0-1	lila

2.2.4 Auswertung

Dissoziationsgleichungen nach steigender Ordnungszahl

• NaOH
$$\stackrel{\text{H}_2\text{O}}{\longrightarrow}$$
 Na⁺ + OH⁻

•
$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+} + {}_2OH^-$$

⁴Quelle: http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/silber.html

• Al(OH)₃
$$\stackrel{\text{H}_2\text{O}}{---}$$
 Al³⁺ + ₃OH⁻

•
$$Si(OH)_4 - SiO^{4-} + _4H^+$$

•
$$PO(OH)_3 \xrightarrow{H_2O} PO_4^{3-} + {}_3H^+$$

•
$$SO_2(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} SO_4^{2-} + _2H^+$$

•
$$ClO_3(OH) \xrightarrow{H_2O} ClO_4^- + H^+$$

Man sieht anhand der Dissoziationsgleichungen, dass von Natriumhydroxid bis Aluminiumhydroxid Hydroxid-Ionen bei der Dissozation der entstehen, dass bedeutet, dass diese Stoffe basisch sind. Da sich jedoch das Gleichgewicht von Natrium nach Aluminium von der Produkt- auf die Eduktseite verlagert, werden die pH-Werte kleiner. Ab Siliciumhydroxid werden jedoch Protonen bei der Dissoziation frei, d.h. dass diese Stoffe sauer sind. Da sich hier Richtung Perchlorsäure das Gleichgewicht wieder auf die Produktseite verlagert werden auch hier die pH-Werte immer kleiner. Der Übergang von basisch zu sauer liegt am Übergang von Metall zu Nichtmetall. Die Metalle bilden in Wasser Basen die Nichtmetalle Säuren. Dies liegt daran, dass innerhalb der Periode die Elektronegativität zunimmt. Silicium und aufwärts sind so Elektronegativ, dass es ihnen nicht möglich ist die zur neutral Ladung nötige Menge an Hydroxid zu binden. Anstattdessen wird Sauerstoff benutzt um Hydroxid anlagern zu können, was eine sauere Wirkung hervorruft. Die zunehmende Elektronegativität innerhalb der Periode ist auch dafür verantwortlich, dass innerhalb der Metalle und Nichtmetalle der pH-Wert abnimmt. Innerhalb der Metalle wird die Bindung des negativen OH-immer stärker beziehungsweise innerhalb der Nichtmetalle die Bindung des positiven H⁺immer schwächer. Auf dem Tablett war nur SiO₂ vorhanden, da Si(OH)₄ nicht in Glas gelagert werden kann. Dies ist aber unproblematisch, da Si(OH)₄ entsteht wenn man SiO₂ in Wasser gibt.

2.3 Vergleich der Farbigkeit von Übergangsmetallkomplexen/-verbindungen mit Haupt-gruppenmetallkomplexen/-verbindungen

2.3.1 Aufgabenstellung

Der Versuch soll die Farbigkeit und deren Entstehung bei Verbindungen von Übergangsmetallen und anaologen Hauptgruppenmetallverbindungen vergleichen.

2.3.2 Durchführung

Im ersten Versuchsteil wurden vier Verbindungen vorbereitet: KCl, CaCl₂, FeCl₃ und CuSO₄. Dazu wurde jeweils eine Spatelspitze in ein Reagenzglas gegeben und das Reagenzglas dann zu einem Viertel mit demineralisiertem Wasser befüllt. Anschließend wurde die Farbe dokumentiert. Daraufhin wurden die Lösungen 2 cm hoch mit Ammoniak versetzt und Farbänderungen und Niederschläge nach dem setzten dokumentiert.

Im zweiten Versuchsteil wurden nach gleichem Vorgehen folgende vier Lösungen hergestellt: K_2SO_4 , K_2CrO_4 , $KClO_4$ und $KMnO_4$. Es werden nun die Farben ohne Zugabe weiterer Stoffe notiert.

2.3.3 Beobachtung

3 Literatur

- (1) Praktische Einführung in die Chemie für Studierende der Fachrichtungen Technische Biologie und Physik. Praktikumsskript, Universität Stuttgart, SoSe 2017.
- (2) Prof. Dr. D. Gudat. "Einführung in die Chemie für Naturwissenschaftler". Vorlesungsskript
- (3) Das Basiswissen der Chemie. Charles E. Mortimer, Ulrich Müller. 12. Auflage, 2015

Abbildung 5: Beobachtung erster und zweiter Versuchsteil

(a) Stoffe und ihre Farbe in Lösung

Stoffe	Farbe in wässriger Lösung	mit Ammoniaklösung
KCl	durchsichtig	durchsichtig
$CaCl_2$	durchsichtig	durchsichtig
$FeCl_3$	orange/kupferbraun	kräftig bräunlich, rostfarben
CuSO ₄	durchsichtig, leicht bläulich	tief blau

(b) Stoffe und ihre Farbe in wässriger Lösung

Stoffe	Farbe in wässriger Lösung
K ₂ SO ₄	durchsichtig
K_2CrO_4	gelb
KClO ₄	durchsichtig, leicht gelb
$KMnO_4$	lila