

## Chemieschulaufgabe

### Hinweise auf Elektronenschalen

#### 1. Durch Messung der Ionisierungsenergie

Sprunghafte Erhöhung der Ionisierungsenergie läßt auf verschiedene Schalen schließen, wobei die äußersten Schalen sich am leichtesten und die innersten am schwierigsten abscheiden lassen.

Bezeichnung der Haupt-Elektronenschalen:

	K	L	M	N	O	P	Q	(von innen nach außen)
auch „Hauptquantenzahlen“								
n =	1	2	3	4	5	6	7	

#### 2. Messung der Linienspektren

Energiezufuhr, z. B. Hochspannung

Wasserstoff (oder andere Elemente) fängt an zu leuchten.

Zerlegung des Lichts mittels eines Prismas in Spektralfarben.

Ursache:

Elektronen werden durch Energie auf eine Höhe Schale gebracht; entfällt die Energiezufuhr, so fallen die Elektronen auf tiefere Bahnen zurück. Dabei wird Energie in form von Lichtenergie freigesetzt.

Merke

Je größer die Quantensprünge, desto energiereicher ist das freigesetzte Licht.

Jede Spektrallinie entspricht einem Elektronensprung von einer energiereicheren auf eine energieärmere Schale.

Bei allen übrigen Elementen beobachtet man eine wesentlich größere Zahl an Spektrallinien.

Erklärung

Die Hauptschalen sind in energetisch verschiedene Teilschalen untergliedert.

Hauptschale	1 (K)	keine Untergliederung (1 Schale insgesamt)
	2 (L)	2 Teilschalen
	3 (M)	3 Teilschalen
	4 (N)	4 Teilschalen

Hauptquantenzahl	Nebenquantenzahl
	auch $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

Berechnung:  $l = n - 1$

K – Schale:	s – Teilschale
L – Schale	s-, p- Teilschale
M – Schale	s-, p-, d- Teilschale
N – Schale	s-, p-, d-, f- Teilschale

Magnetische Quantenzahlen:

In einem Magnetfeld lassen sich auch die Teilschalen nochmals energetisch untergliedern.

s	keine Unterteilung	1 Orbital
p	3 Bereiche	3 Orbitale
d	5 Bereiche	5 Orbitale
f	7 Bereiche	7 Orbitale

Spinquantenzahl s

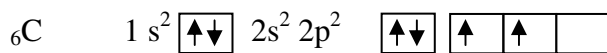
„Drehimpuls“ der Elektronen  $s = +\frac{1}{2}$ ;  $s = -\frac{1}{2}$

„Pauli – Verbot“

In einem Orbital dürfen nicht mehr als 2 Elektronen mit unterschiedlichem Spin sein.

**Energieniveauschema der Elektronen**

${}_1\text{H}$	$1s^1$	$\boxed{\uparrow}$
Ordnungszahl = Protonenzahl = Elektronenzahl	Hauptschale Teilschale/Orbital	Kästchenschreibweise mit Spinrichtung



da die p – Orbitale Energiereicher sind als die s Orbitale, werden die s Orbitale zuerst besetzt

Wird eine Teilschale Aufgefüllt, so werden die zunächst jeweils mit einem Elektron besetzt.

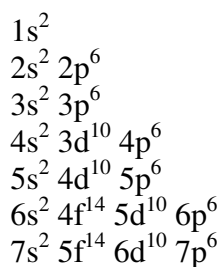
Merke:

Vor dem Auffüllen der d – Orbitale, werden die s- Orbitale der Nächsthöheren schale besetzt, da sie Energetisch tiefer liegen.

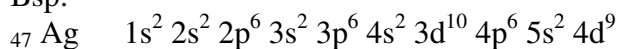
Vor dem Auffüllen der 4d Schale, Besetzung der 5s Schale.

Vor dem Auffüllen der 5d Schale, Besetzung der 6s Schale.

Nach der Besetzung der 6s Schale, Besetzung der 4f Teilschale.



Bsp:



## Vergleich der Elementgruppen

Name der Gruppe	Schalenbesetzung	chem. Eigenschaften
Hauptgruppenelemente	s- und p- Teilschale der „äußersten“ Schale	stark Unterschiedlich (Metall, Nichtmetall)
Nebengruppenelemente	d- Teilschale der „zweitäußersten“ Schale	weniger Unterschiede: nur noch Metalle mit untersch. Wertigkeit
Innere Übergangselemente Lanthanide (6. Periode) Actinide (7. Periode)	f- Teilschale der „drittäußersten“ Schale	chemisch fast nicht mehr unterscheidbar

## Wertigkeit der Nebengruppenelemente

Wertigkeit „Ionenwertigkeit“

Prinzip: „Edelgaskonfiguration“

Nebengruppenelemente (Metalle): Elektronenabgabe

Jeweils nur die Höchste Schale ( $4s^2 3d^1$ ) bedeutend.

alle Nebengruppenelemente sind II – wertig (Abgabe der s – Elektronen)

Maximale Wertigkeit entsteht durch Abgabe aller s- und d- Elektronen

Stabil  $d^3$   $d^5$   $d^{10}$

Halb und Voll besetzte Teilschalen sind sehr stabil

$f^{1-14}$  findet keine Berücksichtigung, sehr stabil

ab 4-wertig problematisch

## Metallkomplexe

### Grundbegriffe

(V) Fe-Salzlsg. + Kaliumcyanidlsg.

B: Niederschlagsbildung



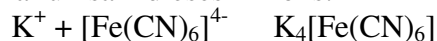
Eisencyanid

Gibt man  $\text{CN}^-$  im Überschuss ur Eisensalzlsg. so löst sich der ND wieder auf:



Hexacyanoferrat – II – Ion

Kaliumsalz dieses Anions:



Kaliumhexacyanoferrat –(II)

gelbes Blutlaugensalz

Komplex (von lt. „complexus“) „zusammengesetzte Teilchen“

### Eigenschaften:

1. Im Gegensatz zum Cyankali ist gelbes Blutlaugensalz völlig ungiftig
2. Eisen – II – Ionen ergeben mit KOH eine Niederschlagsreaktion; mit dieser Rkt. lassen sich  $\text{Fe}^{2+}$  in geringer Konz. nachweisen.  
In gelbem Blutlaugensalz lassen sich die  $\text{Fe}^{2+}$  - Ionen nicht mehr nachweisen.  
Offensichtlich verbinden sich die Eisenionen sehr fest mit den Cyanitionen.

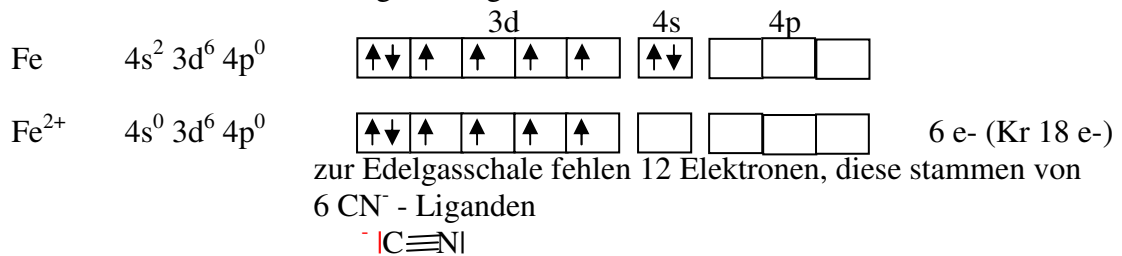
Definition:

Komplexe sind zusammengesetzte Teilchen von großer Stabilität, die chemisch meist als Ganzes reagieren.

**Bau und Bildungsverhältnisse**

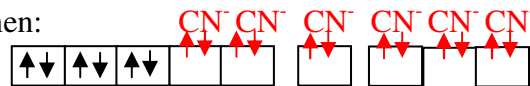
Ionenbindung (elektrostatische Anziehung entgegengesetzt geladener Teilchen NaCl) und Atombindung (elektrostatische Anziehung zw. Bindungselektronenpaaren und Kernen HCl) treffen bei Komplexen nicht zu.

Mit der Vorstellung der Donorbindung lassen sich die Bindungsverhältnisse im Komplexen erklären. Dabei dienen die Liganden als Elektronendonatoren und das Zentralatom erhält eine Edelgaskonfiguration.



Dieses Elektronenpaar dient als Donorelektronenpaar

Paarung der d – Elektronen:



Auffüllen der freien Orbitale mit CN<sup>-</sup> „Koordinative Bindung“

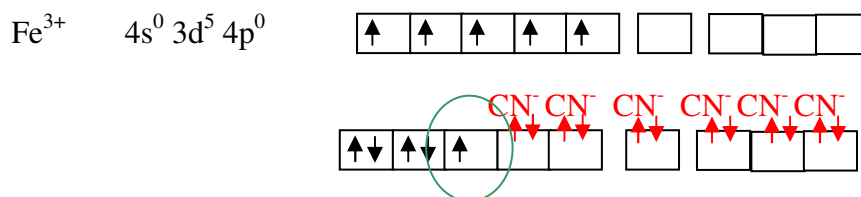
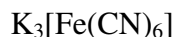
**Cyanokomplexe**

Nach der 18-Elektronen Regel lassen sich die Formeln für Cyanokomplexe leicht ermitteln. Es handelt sich jeweils um s.g. Durchdringungskomplexe. Das sind Komplexe, bei denen die Elektronen in den d-Orbitalen der Zentralionen paarweise Zusammenrücken, sodass d- Orbitale frei werden für die Aufnahme der e<sup>-</sup> Paare der Liganden.

Bsp.

Rotes Blutlaugensalz

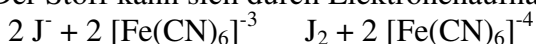
III



nur 17 e<sup>-</sup>

Folge: rotes Blutlaugensalz ist viel weniger stabil als gelbes.

Der Stoff kann sich durch Elektronenaufnahme stabilisieren.



Bei den Komplexen ist das Fe<sup>2+</sup> stabiler bei den freien Ionen dagegen Fe<sup>3+</sup> (halbe d<sup>5</sup> Schale)

(Arbeitsblatt)

(V) Alkoholische Lösung von Kobalt (III) chlorid (blau)

Zugabe von Wasser :

Farbumschlag nach rosa.

Farbänderung weist darauf hin, dass Kobaltsalze in wässriger Lsg. nicht nur in hydratisierter Form vorliegen, sondern dass darüber hinaus eine chem. Rkt. eingetreten ist:

E: Komplexbildung



Hexaquocobaltat – III (rosa)

Alle Nebengruppenelemente bilden mit Wasser meist farbige Aquo – komplexe.

(V) Geheimtinte

B: Cobalt (III) chlorid wurde in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Damit schreibt (rosa Tinte) man den Brief.

Erwärmen des Briefs:

„Tinte“ färbt sich wieder blau

E: Durch Erhitzen wird der Komplex zerstört.



## Aquokomplexe

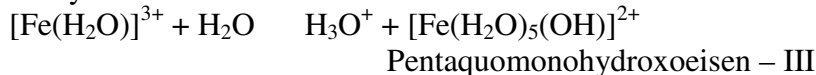
Merke:

Bei Aquo-Komplexen ist die Zahl der Liganden genauso groß wie bei den Cyanokomplexen.

Merke:

Alle Aquokomplexe protolysieren.

Protolyse:



Erklärung:

Durch die starke Anziehungskraft des Eisenions wird die Bindung zw. Sauerstoff und Wasserstoff stark polarisiert, so dass eine Protonenabgabe leicht möglich wird.

Durch Zusatz stärkerer Basen => Abgabe weiterer Protonen

## Anlagerungskomplexe

(V) Reaktion von Eisen III – chlorid Lsg mit Ammoniumthiocyanat



(V) analog mit Eisen  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

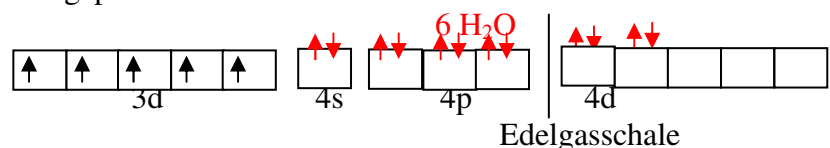
offensichtliche sind Aquokomplexe nicht so stabil wie Cyanokomplexe.

Erklärung

Es liegt eine andere Art der Komplexbildung vor.

Messungen ergeben, dass Aquokomplexe „High – spin – Komplexe“ sind, d. h. sie haben eine große Zahl von ungepaarten Elektronen in den d – Orbitalen

$\text{Fe}^{3+}$



Weil keine stabile Edelgasschale erreicht wird, sind sie nicht so stabil.

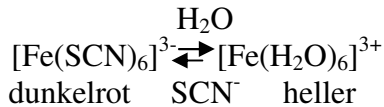
Bei Anlagerungskomplexen bewirken ionenähnliche elektrost. Anziehungskräfte.

Auch  $[\text{Fe F}_6]^{3-}$  ist ein Highspinkomplex.

Der Fluorkomplex ist so stabil, dass der Eisennachweis mit  $\text{SCN}^-$  (Thiocyanat) negativ ausfällt.

Man spricht von Maskierung der Eisenionen mit Fluorid.

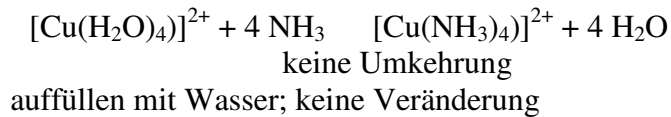
## Ligandenaustauschreaktionen und Komplexstabilität



Die Aufhellung erfolgt durch eine chem. Rkt. nämlich der Veränderung der Thiocyanationen.

E: Umkehrung der Rktrichtung (Kleinster Zwang MWG)  
Ligandenaustausch

Labile Komplexe  
reversible Ligandenaustauschrkt.



Inerte Komplexe: stabil  
keine reversible Ligandenaustauschrkt.

## Komplexstabilität

(Arbeitsblatt)

## Elektrochemie

### Elektrochemische Spannungsreihe

Schaltskizze:

Metall und Kohlestab in Leitungswasser

B: Spannung entsteht

E: - Pol Elektronenquelle

Spannung: Unterschied im Elektronendruck

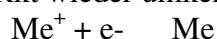
Metalle gehen leicht in Ionen über, die sich gut in Wasser lösen.

Dies bezeichnet man als **Lösungsdruck**.

Elektronen bleiben auf dem Metall zurück.

Als Folge erhält das Metall einen neg. Ladungsüberschuss, wodurch die Spannung entsteht.

Da die Metallionen vom neg. geladenen Metall wieder angezogen werden, kann sich die Rkt wieder umkehren: **Abscheidungsdruck**.



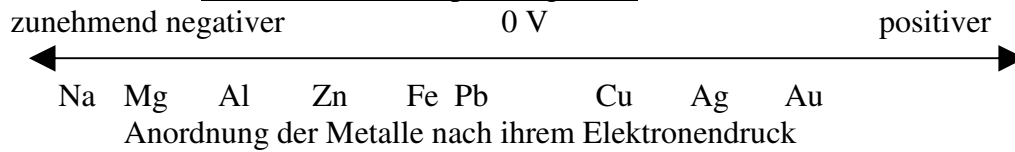
Gleichgewicht

Lösungsdruck



Abscheidungsdruck

Misst man die Spannungen verschiedenen Metall unter völlig gleichen Bedingungen, so erhält man die elektrochemische Spannungsreihe.



### Zusammenfassung

Unedle Metalle haben einen größeren Lösungsdruck bzw. niedrigeren Abscheidungsdruck.

- höherer Spannungsbetrag
- negativeres Potential
- größerer Lösungsdruck
- größerer Elektronendruck
- kleinerer Abscheidungsdruck
- kleinerer Elektronensog

### **Metalle und Metallsalzlg.**

(V1) Zn in Kupfersulfatlsg.

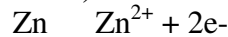
B: dunkler Überzug

(V2) Cu in Zinksulfatlsg.

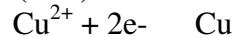
B: keine Rkt

Ergebnis V1:

Zink (unedel) hat einen hohen Lösungsdruck



Kupfer (edel) hat einen hohen Abscheidungsdruck



Die umgekehrte Rkt kann nicht funktionieren, weil der Lösungsdruck von Kupfer und der Abscheidungsdruck von Zink zu gering ist.

Merke:

Unedle Metalle reduzieren die Ionen edeler Metalle.

### **Galvanische Elemente**

Zink und Kupferblech in Wasser.

Spannung: 50mV

Bei Stromfluss:

$$I = 1 - 2 \text{ mA}$$



Der Stromfluss verringert sich ständig. Sind alle  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen abgeschieden, so kommt er völlig zum Erliegen.

Beweis:

Bei Zugabe von  $\text{CuSO}_4$  – Lsg verstärkt das den Stromfluss.

Nachteil:

$\text{Cu}^{2+}$  – Ionen lagern sich auch am Zn – Blech ab, so entsteht allmählich eine 2.  $\text{Cu}^{2+}$  – Elektrode. (Spannung  $\text{Cu} - \text{Cu} - \text{Blech} = 0\text{V}$ )

Abhilfe:

$\text{Cu}$  und  $\text{Zn}$  in getrennte Wasserbehälter.

B: Kein Stromfluss

Die Lsg um  $\text{Zn} - \text{Elektrode}$  wird positiv durch  $\text{Zn}^{2+}$  wodurch die Elektronen nicht aus der Elektrode herauskönnen, da sie elektrostatisch zurückgezogen werden. Bei Kupfer

wird die Lsg negativ aufgeladen, durch die verbleibenden  $\text{SO}_4^{2-}$ , dadurch werden ankommende  $e^-$  elektrostatisch abgeschieden.

Lösung:

Tonzylinder um Cu und alles in ein Wasserbecken: Galvanisches Element

Merke:

Galvanische Elemente sind Zusammenstellungen aus 2 räumlich getrennten Redoxsystemen.

Solange  $\text{Cu}^{2+}$  - Ionen (aus  $\text{CuSO}_4$  – Lsg) und Zn vorhanden ist, kann das Element Strom liefern.

## Stromschlüssel

Statt des Tonzylinders bringt man zwischen die beiden Elektronenbereiche eine Salzlsg. (Dreischenkelapparat mit Fieberglassunterteilungen)

z.B. :  $\text{NH}_4\text{Cl}$

- Pol:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$  Lsg. wird positiv  
Ladungsausgleich durch  $\text{Cl}^-$  aus dem Stromschlüssel

+ Pol:  $\text{Cu} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  Lsg. wird negativ  
Ladungsausgleich durch  $\text{NH}_4^+$  aus dem Stromschlüssel

Ergebnis: ungehinderter Elektronenfluss

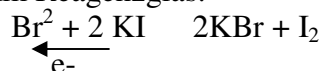
## Nichtmetallische galvanische Elemente

KI – Lsg und  $\text{Br}_2$  räumlich getrennt (Zweischenkelapparat), durch Platinelektroden verbunden.

- Pol:  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2e^-$   
+ Pol:  $\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$

Die übrig bleibenden  $\text{K}^+$  und  $\text{Br}^-$  Ionen heben sich in der Ladung auf => ungehinderte Rkt.

Im Reagenzglas:



Im Prinzip gleicher Ablauf, Elektronen fließen diesmal aber durch den Draht => Stromfluss.

Wasserstoff – Sauerstoffelektrode (Arbeitsblatt)

## Normalelektrode und Normalelement

(V) Lösungsdruck von Zn in Wasser höher und in  $\text{Zn}^{2+}$  niedriger.

Zur Standardisierung werden die Potentiale unter **Normalbedingungen** gemessen  
Metalle in **1 molarer Salzlsg.**

Normalelement: Zusammensetzung aus 2 Normalelementen

Daniell – Element: spez. Cu/Zn – Normalelement

Zink in 1 molarer  $\text{ZnSO}_4$  Lsg

Kupfer in 1 molarer  $\text{CuSO}_4$  Lsg

Normalwasserstoffelektrode:

1 bar  $\text{H}_2$ , Platinnetz, und 1 molares  $\text{H}_3\text{O}^+$  (HCl)



## Normalpotentiale

Das Normalpotential  $E_0$  eines Redoxsystems ist die Spannung zw. der Normalelektrode des Redoxsystems und der Normalwasserstoffelektrode (0V festgelegt).

Spannungsreihe:

Anordnung von Redoxsystemen nach ihren Normalpotentialen.

Aussagen:

je negativer  $E_0$ , desto größer der Lösungsdruck  
der Elektronendruck  
besser als Reduktionsmittel

je positiver  $E_0$ , desto größer der Abscheidungsdruck  
der Elektronensog  
besser als Oxidationsmittel

Vereinfachte Angabe:

$$E_0 (\text{Na}/\text{Na}^+) = - 2, 71 \text{ V}$$

## EMK Elektromotorische Kraft, Spannung zw. 2 Halbelementen

$$\text{Formel EMK} = E_0 \text{ Kathode} - E_0 \text{ Anode}$$

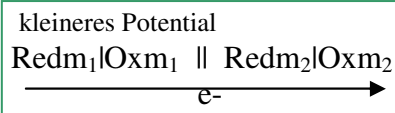
Def. Kathode: Elektrode, an der Reduktionsvorgänge stattfinden (negativeres Potential)

## Anwendungsmöglichkeit: Vorhersage von Redoxreaktion

Findet eine chem. Rkt statt, wenn zwei Stoffe miteinander Reagieren sollen.

allg.

$$E_0 (\text{Redm}_1|\text{Oxm}_1) \quad E_0 (\text{Redm}_2|\text{Oxm}_2)$$



Es findet eine Rkt zwischen  $\text{Redm}_1$  und  $\text{Oxm}_2$  nicht aber zwischen  $\text{Redm}_2$  und  $\text{Oxm}_1$  statt. Bei zweitem reicht der Elektronendruck  $\text{Redm}_2$  nicht aus um  $\text{Oxm}_1$  zu reduzieren.

Schlussfolgerung:

Alle Metall mit neg. Potential lösen sich in Säure ( $E_0 (\text{H}_2|\text{H}_3\text{O}^+) = 0\text{V}$ ) auf.

## Kompliziertere Redoxsysteme

(Arbeitsblätter, Ex)

## Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotentiale

Nernst'sche Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

$n$  := Unterschied der Oxidationszahlen  
 $c(\dots)$  bei Feststoffen und Gasen mit 1

Wasser = Wasserstoff Redoxsystem bei  $\text{pH} = 7$

$$E (\text{H}_2|\text{H}_2\text{O}) = - 0,413$$

Merke:

Metalle mit negativerem Normalpotential als  $- 0,413 \text{ V}$  sind wasserlöslich unter Bildung von Wasserstoff und Metallhydroxiden.

$$E (\text{H}_2|\text{H}_3\text{O}^+) = 0,059 \cdot - \text{pH}$$

## Schwerlösliche Salze

(Arbeitsblatt)

### Elektrolyse

Galvanisches Element zwischen Zn und Cu ist mittels Potentiometer und Trafo verbunden.

Stellung 1

- Trafostrom unterbrochen
- „normaler“ Strom des galvanischen Elements fließt ( $I = 0,027 \text{ A}$ )
  - Pol:  $\text{Zn} \quad \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
  - + Pol:  $\text{Cu} \quad \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

Stellung zw. 1 und 2

- Trafospannung:  $0,7 \text{ V}$
  - Stromfluss:  $0,012 \text{ A}$
- Erhöht man die Trafospannung, durch das Potentiometer, so beobachtet man, dass der Stromfluss des Galvanischen Elements zurückgeht.

Erklärung:

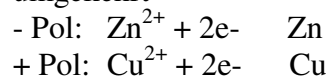
An der Zinkplatte erhöht sich der Elektronendruck, so dass weniger Zinkionen in Lsg gehen. An der Kupferplatte erhöht sich der Elektronenmangel, so dass weniger Kupferionen aus der Lösung gehen.

Noch stärker Richtung 2

- Trafospannung:  $1,11 \text{ V}$
  - Stromstärke  $0 \text{ A}$
- Elektronendruck durch Trafo ist gleich dem Elektronendruck von dem Daniellelement bei  $1,11 \text{ V} \Rightarrow$  heben sich auf  $\Rightarrow$  kein Stromfluss  
Gleichgewicht zwischen Lösungsdruck und Abscheidungsdruck

Spannung über  $1,11 \text{ V}$

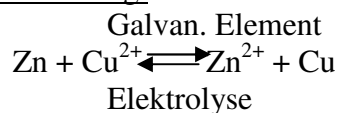
Zeiger des Amperemeter schlägt in die andere Richtung aus, Stromfluss wird umgekehrt



Ab jetzt findet Elektrolyse statt.

Elektrolyse = Umkehrung der Vorgänge in einem Galvanischen Element

Zusammenfassung:



Bei jeder Elektrolyse ist eine Mindestspannung notwendig, die der Spannung des galvanischen Elements entgegengesetzt ist. Diese nennt man Zersetzungsspannung.

Zersetzungsspannung = EMK des galv. Elements

Trafospannung muss etwas höher sein, damit Elektrolyse stattfindet.

### Elektrochemische Polarisation und Überspannung

Elektrolyse von Wasser

Eigentlich sollte die Elektrolyse bereits bei einer sehr kleinen Spannung funktionieren, da 2 Elektroden in Wasser keine Spannung liefern, dennoch muss eine gewisse Gegenspannung überwunden werden, diese nennt man Polarisationsspannung.

(Arbeitsblatt)