

Chemie Protokoll

Versuch 2-5 (NGE) Nebengruppenelemente

Stuttgart, Sommersemester 2012

GRUPPE 10

Jan Schnabel

Maximilian Möckel

Henri Menke

Assistent: Bischoff

6. Juni 2012

Inhaltsverzeichnis

1 Theorie 3

2 Versuchsdurchführung 4

2.1 Erster Teil: Komplexes Redoxverhalten von Übergangsmetallen 4

2.2 Zweiter Teil: Farbigkeit von Übergangsmetallen in Abhängigkeit vom Liganden 5

2.3 Dritter Teil: Gemischtvalenz von Übergangsmetallen 7

Literatur 10

1 Theorie

Die Übergangsmetalle zeichnen sich dadurch aus, dass nach den s-Orbitalen zunächst die d-Orbitale der vorherigen Periode aufgefüllt werden¹. Aufgrund der räumlichen Anordnung der d-Orbitale nehmen diese auch Einfluss auf die Bindung. Dies hat aber auch zur Folge, dass bei Ionisierung stets zuerst die Elektronen der s-Orbitale entfernt werden. Hieraus wird ersichtlich, dass das chemische Verhalten der Übergangsmetalle zu einem erheblichen Teil durch die d-Elektronenkonfiguration bestimmt ist. Neben diesen Tatsachen sei noch erwähnt, dass die meisten Übergangsmetalle in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen können. Die Stabilität dieser Oxidationsstufen ist aber im signifikanten Maße von der Koordinationsumgebung des Metallkations abhängig.

Die Koordinationsumgebung des Metallkations ist als die räumliche Anordnung von sogenannten Liganden um das Kation zu verstehen. Ein Ligand stellt dabei ein Bindungspartner dar, der mindestens ein freies Elektronenpaar für die Bindung zur Verfügung stellen kann. Durch die Bindung mit Liganden wird die Entartung der fünf d-Orbitale aufgehoben. Diese befinden sich zunächst auf dem gleichen Energieniveau, wobei man hier von einem entartetem System spricht. Nähern sich dem Atom nun Liganden werden einzelne Orbitale auf ein höheres Energieniveau gehoben, andere wiederum erfahren eine energetische Absenkung. Man unterscheidet dabei in verschiedene Koordinationsumgebungen, wobei die oktaedrische und die tetraedische Koordinationsumgebung die wohl bekanntesten Umgebungen sind.

Dadurch, dass durch die Liganden die Energieniveaus der d-Orbitale quasi aufgespalten werden spricht man auch von der Ligandenfeldaufspaltungsenergie, die von der Stärke des jeweiligen Liganden abhängig ist. Dadurch entsteht eine Energiedifferenz zwischen den angehobenen und abgesenkten Orbitalen. Allgemein bekannt ist die Tatsache, dass Elektronen durch Licht angeregt werden können. Wobei man unter Anregung versteht, dass die Elektronen auf ein höher gelegenes energetisches Niveau gebracht werden. Die dafür notwendige Energie lässt sich durch

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1.1)$$

berechnen. Um nun ein Elektron, welches sich in einem nicht-entarteten System befindet vom niedriger gelegenen d-Orbital auf ein höher gelegenes zu bringen wird gerade diese Energie benötigt. Somit ergibt sich für die Wellenlänge des Lichts:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E}. \quad (1.2)$$

Ein solcher Prozess wird auch *d-d-Übergang* genannt. Hierin liegt auch der Grund für bestimmte Phänomene, welche mit der Farbigkeit von Komplexen zusammenhängen. Wie bereits erwähnt wird Energie, in Form von Licht benötigt, um Elektronen anzuregen. Hierbei werden, wie aus (1.1) ersichtlich, je nach Größe der Ligandenfeldaufspaltungsenergie unterschiedliche Wellenlängen des Lichts benötigt, um die Elektronen auf das höher gelegene Niveau zu bringen. Je nach dem aus welchem Spektralbereich des Lichts diese Wellenlänge stammt, wird die entsprechende Komplementärfarbe die Farbigkeit des Liganden bestimmen. Neben diesen d-d-Übergängen und den damit verbundenen Phänomenen gibt es auch sogenannte *Charge-Transfer-Übergänge*. Hierbei wird wiederum in drei separate Fälle unterschieden. Bei den CT-Übergängen allgemein werden Ladungen zwischen

¹Ausnahmen bestätigen die Regel

den Orbitalen zweier Atome innerhalb des Komplexes hin und her »transferiert«, wofür Energie benötigt wird. Bei den CT-Übergängen können von Zentralatom zu Zentralatom Elektronen ausgetauscht werden, von Zentralatom zum Ligand, oder schließlich vom Liganden zum Zentralatom.

2 Versuchsdurchführung

2.1 Erster Teil: Komplexes Redoxverhalten von Übergangsmetallen

Aufgabenstellung

Bei diesem ersten Versuchsteil sollte das Redoxverhalten von Mangan in wässriger Lösung untersucht und ausgewertet werden.

Durchführung

Das Kaliumpermanganat befand sich schon in gelöster Form am Arbeitsplatz. Demnach wurden 5 ml dieser Lösung zusammen mit 245 ml demineralisiertem Wasser in einen Standzylinder gefüllt. Parallel dazu, wurde eine Lösung aus Natronlauge und Natriumformiat hergestellt. Dazu wurden zunächst 10 g Natronlauge mit 10 ml demineralisiertem Wasser in Lösung gegeben. Anschließend wurde die Natriumformiatlösung hergestellt, indem 0,15 g Natriumformiat und 15 ml demin. Wasser gelöst wurden. Danach wurden 5 ml dieser Lösung zur Natronlauge-Lösung dazugegeben. Diese neue Lösung sollte dann in einem Schwung in den Standzylinder mit Kaliumpermanganat eingebracht werden. Nachdem dies geschehen war, wurden 25 ml hochkonzentrierte Schwefelsäure hergestellt, indem 12,5 ml hundertprozentige Schwefelsäure mit 12,5 ml demin. Wasser vermischt wurde. Diese Lösung wurde dann pipettiert, um anschließend die Lösung im Standzylinder unterschichten zu können. Zuletzt wurde die im Standzylinder enthaltene Lösung noch mit 25 ml Natriumsulfitlösung, die zuvor hergestellt wurde, unterschichtet. Während der Durchführung des Versuches wurden diverse Beobachtungen gemacht, die im folgenden näher beschrieben werden sollen.

Beobachtungen

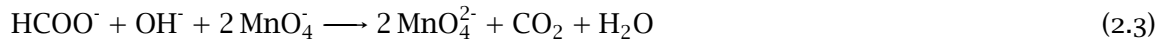
Zunächst konnte beobachtet werden, dass die Lösung aus Natronlauge und Natriumformiat milchig weiß war. Nachdem diese Lösung in den Standzylinder eingebracht wurde, war eine Verfärbung von violett auf dunkelgrün zu beobachten. Außerdem sah man, dass die NaHCOO -Lösung im Standzylinder nach unten sank. Nach einiger Zeit war zu sehen, dass die Lösung ein helleres grün annahm, das sich von unten nach oben verbreitete. Als dann mit Schwefelsäure unterschichtet wurde, war eine rosa Färbung sichtbar. (Eigentlich hätte eine rotbraune Verfärbung beobachtet werden müssen, vermutlich liegt diese Abweichung daran, dass nicht genau 25 ml Schwefelsäure verwendet wurde, sondern etwas weniger). Mit der finalen Zugabe von Natriumsulfit war zu beobachten, dass der rosa gefärbte Teil farblos wurde.

Auswertung

- ▶ Bei diesem Versuchsteil kam es offensichtlich zu unterschiedlichen Prozessen. Die Reaktionsgleichungen für die einzelnen Prozesse lauten wie folgt: Im alkalischen Milieu:



(Natronlauge und Natriumformiat)



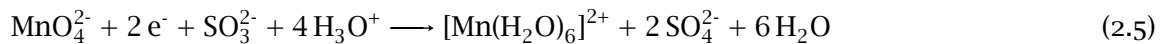
(alkalische Lösung in Standzylinder mit Kaliumpermanganat)

Im sauren Milieu:



(Zugabe der halbkonzentrierten Schwefelsäure)

Reaktion mit Natriumsulfit:



- ▶ Die Ermittlung der Standardpotentiale der stattfindenden Redoxprozesse führt auf eine Untersuchung des Mangans in seinen verschiedenen Oxidationsstufen und die dabei auftretenden Standardpotentiale in Abhängigkeit von der Reaktionsumgebung (saures-oder alkalisches-Milieu).

Redoxreaktion	Standardpotential E_0 in V
$\text{Mn}^{\text{VII}} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{VI}}$	+0,564
$\text{Mn}^{\text{VI}} \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{VII}} + e^-$	+0,90
$\text{Mn}^{\text{VI}} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{IV}}$	+0,95
$\text{Mn}^{\text{IV}} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{II}}$	+1,51

1 Literaturwerte von [HWo7, S. 1609]

2.2 Zweiter Teil: Farbigkeit von Übergangsmetallen in Abhängigkeit vom Liganden

Aufgabenstellung

Bei diesem Versuch soll die Farbigkeit von Übergangsmetallkomplexen in Abhängigkeit ihrer Liganden untersucht werden.

Durchführung

Da das Experiment aus 5 einzelnen Versuchen bestand mussten zur Vorbereitung zuerst 0,5 g festes NiCl_2 in ein Becherglas gegeben und wurde danach mit 25 ml demin. Wasser aufgefüllt. Danach wurden die 5 Reagenzgläser zu jeweils ungefähr einem Viertel mit der Flüssigkeit aus dem Becherglas gefüllt. Das erste Reagenzglas diente als Vergleich zu den anderen und bleibt als Muster stehen. In die 2. Probe wurden nur wenige Tropfen einer *Ammoniaklösung* gegeben in das 3. Reagenzglas wurden mehr dazu gegeben und im 4. wurde eine Übermenge der *Ammoniaklösung* gegeben. In die letzte Probe wurde solange festes KCN gegeben bis sich eine Farbänderung einstellte.

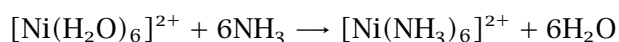
Beobachtungen

In der Ausgangslösung (1. Probe) stellte sich eine hellgrüne Farbe durch das gelöste Nickelchlorid ein. In der 2. Probe trennte sich durch Hinzugabe der *Ammoniaklösung* ein schmaler hellblauer Streifen von dem unteren hellgrünen Rest am zwischen Schichten war ein trüber etwas dunklerer sehr schmaler Streifen zu erkennen. Im 3. Reagenzglas waren die Schichten etwas breiter und dadurch auch etwas besser erkennbar. In der Probe mit dem Überschuss der *Ammoniaklösung* war von der grünen Schicht kaum mehr was zu sehen und in der hellblauen Schicht konnte man leichte Abstufungen der Helligkeit erkennen. In der letzten Proben in die das feste KCN gegeben wurde konnte man zuerst keinen Ausfall erkennen nachdem wir allerdings die Dosis erhöhten konnte man einen Niederschlag erkennen. Nach einiger Zeit zeigte sich unten eine rötlich/orange Färbung.

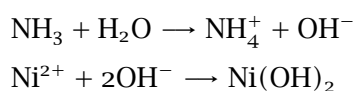
Auswertung

Zur Vorbereitung wurde zuerst das NiCl in Wasser gegeben dabei ist ein Nickelwasserkomplex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ entstanden. Diese Komplex diente allen Versuchen als Grundlage und wurde als Muster im 1. Reagenzglas aufgehoben.

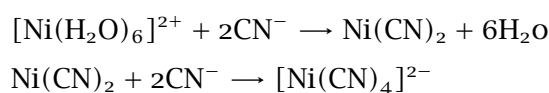
Durch die Zugaben der *Ammoniaklösung* wurde der Wasserligand gegen den Ammoniakligand ausgetauscht:



Die trübere Schicht, wie oben beschrieben ist Nickelhydroxid, welches sich nicht löst. und entsteht wie folgt:



Im letzten Versuch entsteht nun wird der Ligand nun durch ein CN-Ligand ausgetauscht, wodurch die orange-rötliche Farbe zustande kommt:



Wobei das $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ein unlöslichen Niederschlag bildet. Der *Nickelcyanidkomplex* hat nur 4 Liganden und ist damit ein quadratisch-planares Gebilde.

Zusatzaufgabe

Berechnen Sie die Ligandenfeldaufspaltungsenergien für den Hexaaquanickel(II)- und den Hexamminnickel(II)-Komplex

Um die Ligandenfeldaufspaltungsenergie zu berechnen muss zuerst ermittelt werden, welche Wellenlänge Das absorbierte Licht hat. Wir wissen das immer die Komplementärfarbe der sichtbaren Farbe absorbiert wird, dass heißt für de Aquanickelkomplex wird also die Komplementärfarbe von grün benötigt was Rot entspricht mit einer Wellenlänge von ca. 720 nm, für den Amminnickelkomplex benötigt man die Komplementärfarbe von blau, diese ist Orange und hat eine Wellenlänge von ca. 620 nm.

Berechnen lässt sich die Aufspaltungsenergie wie folgt:

$$\Delta E_{\text{Ligand}} = h \cdot c \cdot \lambda^{-1}$$

Nach dieser Formel gilt für die Ligandenfeldaufspaltungsenergie für den Aquakomplex:

$$\Delta E_{\text{Wasser}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot \text{Js} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot \text{ms}^{-1}}{720 \cdot \text{nm}} = 2,76 \cdot 10^{-19} \text{J} = 1,72 \cdot \text{eV}$$

Analog für den Ammoniakligand:

$$\Delta E_{\text{Ammoniak}} = 3,20 \cdot 10^{-19} \text{J} = 2,00 \cdot \text{eV}$$

Die Energie zwischen den abgesenkten und angehobenen d-Orbitalen steigt um ca. 0,3 eV beim Austausch der Liganden in den verschiedenen Komplexen.

2.3 Dritter Teil: Gemischtvalenz von Übergangsmetallen

Aufgabenstellung

Bei diesem Versuch wurde die Farbigkeit von Übergangsmetallverbindungen auf Grund von Gemischtvalenz untersucht werden.

Durchführung

Der Versuch gliederte sich in zwei Teile.

Im ersten Versuchsabschnitt wurde zunächst ein Reagenzglas mit einer wässrigen FeCl_3 -Lösung hergestellt. Ebenso wurde eine verdünnte Lösung des gelben Blutlaugensalzes $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bereitgestellt. Um den Versuch zu starten wurden mit einer Pipette wenige Tropfen $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in das Reagenzglas mit FeCl_3 -Lösung gegeben. Nach Ende des Versuchen wurden die entstandenen Produkte mit Hilfe von KOH auf einen pH-Wert größer als zehn gebracht und anschließend in den Behälter für cyanidhaltige Schwermetallabfälle entsorgt.

Im zweiten Versuchsabschnitt wurde zuerst ein Reagenzglas mit einer Lösung von Na_2WO_4 hergestellt. In dieses wurde ein Stück Zink (Zinkgranalie) gegeben. Um diesen Versuch zu starten wurden nach und nach einigen Tropfen HCl ins Reagenzglas hinzugegeben. Nach Ende des Versuchs wurden die entstandenen Produkte im Behälter für schwermetallhaltige Abfälle entsorgt.

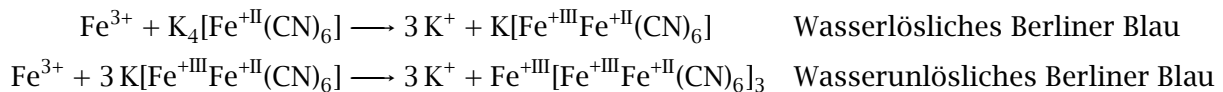
Beobachtungen

Im ersten Versuchsteil entstand durch die Tropfen des Blutlaugensalzes in die FeCl_3 -Lösung zunächst eine blaue Färbung um den Tropfen herum und dann ein tiefblauer Feststoff, der sich langsam und unter Bildung von Schlieren nach unten absetzte.

Im zweiten Versuchsteil konnte nach Zugabe von genügend HCl eine Gasbildung um die Zinkgranalie beobachtet werden, die mit einer blassen Blaufärbung der Lösung einherging.

Auswertung

Erster Teil: Die beobachtete Färbung und das anschließende Absetzen eines Feststoffes waren die Bildung zweier Arten von *Berliner Blau*



Man spricht von einer gemischtvalenten Verbindung, weil das Fe-Ion in zwei verschiedenen Oxidationsstufen auftritt.

Zweiter Teil: Die beobachtete Färbung bzw. die Gasentwicklung waren die Bildung von Wolframblau bzw. H_2 .



Die Bildung von Wolframblau ist bis heute nicht genau erforscht, weshalb eine Summenformel nur in Abhängigkeit einer Variablen angegeben werden kann.

$\text{H}_{\text{nasz.}}$ ist naszierender Wasserstoff (Siehe [JBo6]), der ein höheres Reaktionsvermögen hat und nicht sofort als H_2 -Gas austritt, wie gewöhnlicher Wasserstoff.

Für die Charge-Transfer-Übergänge von Zentralatom zu Zentralatom beim Übergang von Fe^{II} zu Fe^{III} bzw. von W^{VI} zu W^{V} , W^{IV} , W^{III} wird Energie benötigt, um ein Elektron auf ein Ion höherer Oxidationszahl zu übertragen. Diese Energie entspricht in diesem Fall der Energie gelben Lichts, weshalb wir die Komplementärfarbe blau zu sehen bekommen.

Zusatzfrage

Außer dem hier im Versuch vorhandenen Charge-Transfer-Übergang von Zentralatom zu Zentralatom kann auch ein Übergang von Zentralatom zu Ligand auftreten. Dies funktioniert nur, wenn das Zentralatom bereits in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt und der Ligand Elektronen aufnehmen kann. Dieser Fall tritt jedoch nur bei Liganden mit tief liegenden π^* -Molekülorbitale auf, wie sie bei Aromaten zu beobachten sind. Ein Beispiel dafür ist $\text{Fe}(\text{CO})_3(2,2'\text{-Bipyridin})$.

Außerdem existiert auch der Übergang von Ligand zu Zentralatom der durch eine hohe Oxidationsstufe des Zentralatoms zu Stande kommt und sogar zur Oxidation des Liganden führen kann. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang liegt besonders hoch, wenn der Ligand freie Elektronenpaare besitzt, oder das Zentralatom tief liegende leere Molekülorbitale hat. Ein Beispiel hier für wäre IrBr_6^2- .

Literatur

- [Har12] Hartenbach, I.: *Praktische Einführung in die Chemie für Studierende der Fachrichtungen Technische Biologie und Physik*. Universität Stuttgart, 2012.
- [HWo7] Holleman und Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Hirzel Verlag, 102. Auflage, 2007.
- [JBo6] Jander, G. und Blasius, E.: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Hirzel Verlag, 16. Auflage, 2006.
- [MMo7] Mortimer, C. und Müller, U.: *Chemie – Das Basiswissen der Chemie*. Thieme Verlag, 9. Auflage, 2007.