

Darstellung von Kaliumhexachloromolybdat(III) $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$

ANDREAS J. WAGNER, PHILIPP VON DEN HOFF

26. Juli 2004

1 Theorie

Unter dem Begriff der *Elektrolyse* versteht man die erzwungene Umkehr der Reaktion einer beliebigen galvanischen Zelle. Elektrochemische Redoxreaktionen werden von der *Potentialdifferenz* zwischen zwei Redoxpaaren¹ bestimmt. Das elektrochemische Potential eines Redoxpaares E_o ist dabei ein direktes Maß für das Bestreben der reduzierten Form des Redoxpaares nach Elektronenabgabe bzw. das der oxidierten Form nach Elektronenaufnahme. Da es sich bei elektrochemischen Potentialen um Relativwerte handelt, sind die in der als *elektrochemische Spannungsreihe* bekannten Tabelle die Standardpotentiale (= Potentiale bei einer Konzentration von $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) aufgelistet, die bei Schaltung eines entsprechenden Halbelements gegen die sog. *Standardwasserstoffelektrode* geschaltet werden; letztere besteht aus einer platinieren Platinelektrode, die in eine Lösung vom pH=0 taucht und mit H_2 -Gas vom Druck 1,013 bar umspült wird. Ist nun die oxidierte Form eines Redoxpaares „edler“ als H_2 , so wird es Elektronen aus der Wasserstoffelektrode empfangen, und damit ein **positives** Standardpotential besitzen, umgekehrt sind reduzierte Formen von Redoxpaaren, welche Elektronen zur Wasserstoffelektrode abgeben, „unedler“ als Wasserstoff und deren Standardpotential wird **negativ** notiert. Redoxpaare mit stark positivem Potential sind demzufolge starke Oxidationsmittel, während negatives Potential mit Reduktionsvermögen korreliert.

¹Darunter versteht man zwei durch Oxidation bzw. Reduktion ineinander umwandelbare Moleküle bzw. Ionen.

Die Gleichung von NERNST lässt vom Standardredoxpotential eines Redoxpaares in Abhängigkeit von der Konzentration der Redoxpartner auf das tatsächliche Potential einer Halbzelle schließen:

$$E = E_o + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$$

mit den Konzentrationen der Redoxpartner [Red] und [Ox], der Faraday-Konstanten F, der allgemeinen Gaskonstanten R, der Temperatur T sowie der Anzahl der übertragenen Elektronen z. Einsetzen der Naturkonstanten, Annahme von T=298 K sowie Umrechnung des *logarithmus naturalis* in den dekadischen Logarithmus liefert die vereinfachte Form:

$$E = E_o + \frac{0.059V}{z} \cdot \lg\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$$

Per Definition bezeichnet man den Ort der Oxidation als **Anode**, den der Reduktion als **Kathode**.

Im beschriebenen Versuch soll ausgehend vom Molybdän(VI)oxid MoO_3 das Hexachloromolybdat(III) hergestellt werden, wobei Mo(VI) kathodisch zu Mo(III) reduziert werden soll. Die Oxidation findet räumlich vom Reduktionsraum getrennt in einem Tondiaphragma statt, worin Chlorid-Anionen Cl^- zu elementarem Chlor Cl_2 umgesetzt werden. Aus dem zunächst hydratisierten Mo(III)-Kation entsteht in Gegenwart von hohen Konzentrationen an HCl der gewünschte oktaedrische Hexachlorokomplex; experimentell wird dies durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Reaktionslösung erreicht. Der Aufbau der Elektrolyseapparatur ist in Abbildung 1 gezeigt.

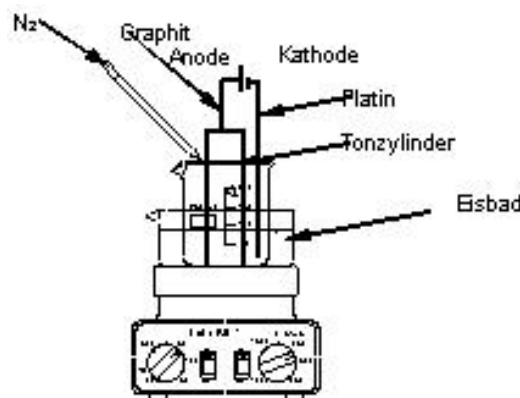


Abbildung 1: Elektrolyseapparatur.

Als Anode dient eine Graphitelektrode, als Kathode eine Pt-Netz-Elektrode. Es ist von essentieller Wichtigkeit, keine Platinelektrode als Anode zu verwenden, sofern Chlorid oxidiert wird, da durch die Bildung naszierenden Chlors

das Platin als Tetrachloroplatinat(III) $[\text{PtCl}_4]^-$ in Lösung gehen könnte. Zum Schutz des entstehenden Molybdän-III vor Autoxidation wird die Elektrolyselösung ständig von N_2 überschichtet.

2 Durchführung

Es wird eine Lösung von 2,00 g MoO_3 ($\cong 13,8$ mmol) in 20 ml 10% KOH erstellt. Nachdem sich alles gelöst hat, wird mit konz. Salzsäure so lange angesäuert, bis sich eine klare gelbe Lösung gebildet hat; es liegt nun H_2MoO_4 bzw. deren Polykondensate vor. Die Platin-Netzkathode wird nun möglichst vollständig in die Lösung getaucht. Das Tondiaphragma, welches über Nacht in 1 M HCl(aq) gewässert wurde, wird ins Innere der Kathode gebracht, mit 2 M HCl(aq) befüllt sowie die Graphitanode eingetaucht. Für 3 Stunden wird nun bei 2 A Stromstärke elektrolysiert, wobei an der Graphitanode Cl_2 entweicht. Die Lösung färbt sich mit fortschreitender Elektrolyse dunkelgrün². Nach Ende der Elektrolyse wird die tiefgrüne Lösung in einen Rundkolben überführt und am Rotationsverdampfer eingengt, worauf sie sich dunkelrot färbt. Der Kolben wird mit N_2 befüllt und über Nacht aufbewahrt. Am Folgetag wird der Kolbeninhalt in einen Schlenkkolben überführt und an eine der Abbildung 2 entsprechende Gaseinleitungsapparatur angeschlossen.

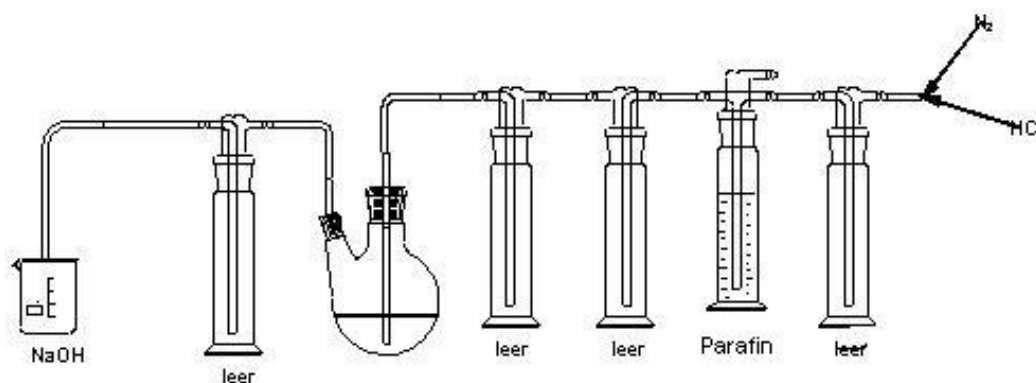


Abbildung 2: Gaseinleitungsapparatur.

²Dies deutet auf die Gegenwart von Mo(IV) hin.

Nach Spülen der Apparatur mit N_2 wird HCl-Gas durch die Lösung geleitet (es wird am Ende der Apparatur in conc. NaOH(aq) aufgefangen), worauf sich unverzüglich ein hellroter, feiner Niederschlag aus K_3MoCl_6 bildet. Nach ca. 15 Minuten ist die Fällungsreaktion beendet. In einem Glasfiltertiegel saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit eisgekühlter cc. HCl(aq), EtOH sowie einem Gemisch HCl-EtOH 1:1; abschließend trocknet man über Nacht im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$.

Es wurden **3,15 g** $\hat{=}$ **7,4 mmol** $K_3[MoCl_6]$ erhalten, entsprechend einer Ausbeute von **53,6 %**.

3 Analytik

Um die Identität des Produktes zu überprüfen, wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm erstellt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 3:

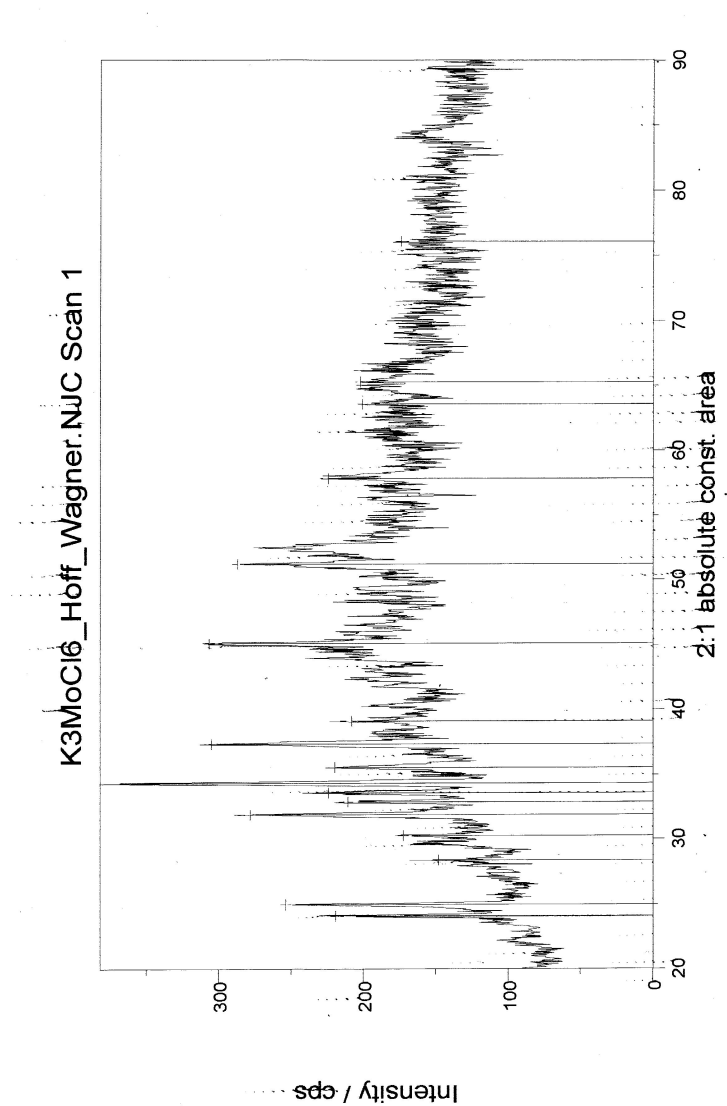


Abbildung 3: Diffraktogramm des Präparates.

No	d'	χ_{Parab}	χ_{COG}	I_{Rel}	Limit _{Ldw}	Limit _{Upp}	I_{Net}	I_{Bgr}	FWHM
1	3.6883	24.1100	24.1044	57	20.1000	24.7000	219.04	0.00	0.5742
2	3.5601	24.9918	24.9170	66	24.3000	28.3000	253.78	0.00	0.6352
3	3.1415	28.3879	27.8995	38	25.2000	29.5500	147.98	0.00	37.3562
4	2.9505	30.2577	29.9966	45	28.4500	31.6000	172.30	0.00	25.7716
5	2.8046	31.8825	31.8937	72	30.3500	32.7500	278.23	0.00	0.8067
6	2.7196	32.9072	32.9189	55	32.1500	33.4000	210.49	0.00	1.7206
7	2.6650	33.6012	33.5819	58	33.0500	34.0500	224.00	0.00	13.7962
8	2.6101	34.3803	34.3430	100	33.8000	39.4500	384.36	0.00	0.4738
9	2.5211	35.5818	35.5121	57	34.6500	37.1000	219.92	0.00	40.4456
10	2.4046	37.3681	37.4004	79	35.8500	40.2500	304.87	0.00	0.7475
11	2.3015	39.1086	39.4434	54	37.7000	41.7500	208.21	0.00	50.4986
12	2.0065	45.1488	44.9226	80	40.4000	48.2000	306.66	0.00	4.0968
13	1.7814	51.2428	52.2278	75	49.5500	56.7000	286.88	0.00	4.0950
14	1.5928	57.8452	58.5230	58	56.5000	60.8500	224.23	0.00	65.4024
15	1.4622	63.5806	62.2991	52	58.2500	64.6500	200.80	0.00	65.0901
16	1.4276	65.3090	67.6967	53	63.6500	89.4000	202.32	0.00	47.9620
17	1.2498	76.0963	78.9260	45	75.1500	90.0000	174.04	0.00	27.8931

Abbildung 4: Ergebnistabelle der Röntgenpulverdiffraktometrie.

Ein Vergleich einiger ausgewählter Signale mit den Referenzwerten der STOE-Datenbank ist in Tabelle 1 gezeigt:

Messwert		Referenzwert	
d [Å]	ϑ [°]	d [Å]	ϑ [°]
3.6883	24.110	3.6961	24.058
3.5601	24.992	3.5695	24.925
3.1415	28.388	3.1493	28.316
2.9505	30.268	2.9526	30.246
2.8046	31.883	2.8103	31.817
2.7196	32.907	2.7233	32.862

Tabelle 1: Vergleich der Messdaten.

Aus der guten Übereinstimmung der experimentellen Signale mit den Referenzdaten beweist die Anwesenheit von $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$. Die Abweichungen in den Nachkommastellen sind durch Luftoxidation des Mo(III) zu Mo(IV) und Mo(VI) zu begründen; dafür spricht die bereits fortgeschrittene Schwarzfärbung der Analysensubstanz auf dem Probenträger nach wenigen Stunden.

4 Toxikologie

4.1 Molybdän(VI)oxid MoO_3

Gefahrensymbole: X_n - Gesundheitsschädlich

- R 36/37-48/20/22
- S 22-25

4.2 Kaliumhydroxid KOH

Gefahrensymbole: C - Ätzend

- R 22-35
- S 26-36/37/39-45

4.3 Natriumhydroxid NaOH

Gefahrensymbole: C - Ätzend

- R 22-35
- S 26-36/37/39-45

4.4 Chlorwasserstoff HCl

Gefahrensymbole: T⁺ - Sehr giftig, C - Ätzend

- Verursacht schwere Verätzungen, reizt die Schleimhäute stark
- R 36/37/38
- S 26

Literatur

- [1] BRAUER:
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie **3. Aufl.** [1981] **Bd.**
3, S.1540
- [2] W.R.BUCKNALL, S.R.CARTER, W.WARDLAW:
J. Chem. Soc. [1927] 513
- [3] K.H.LOHMANN, R.C.YOUNG:
Inorg. Synth. **4** [1953] 97 ff.

A Referenzwerte

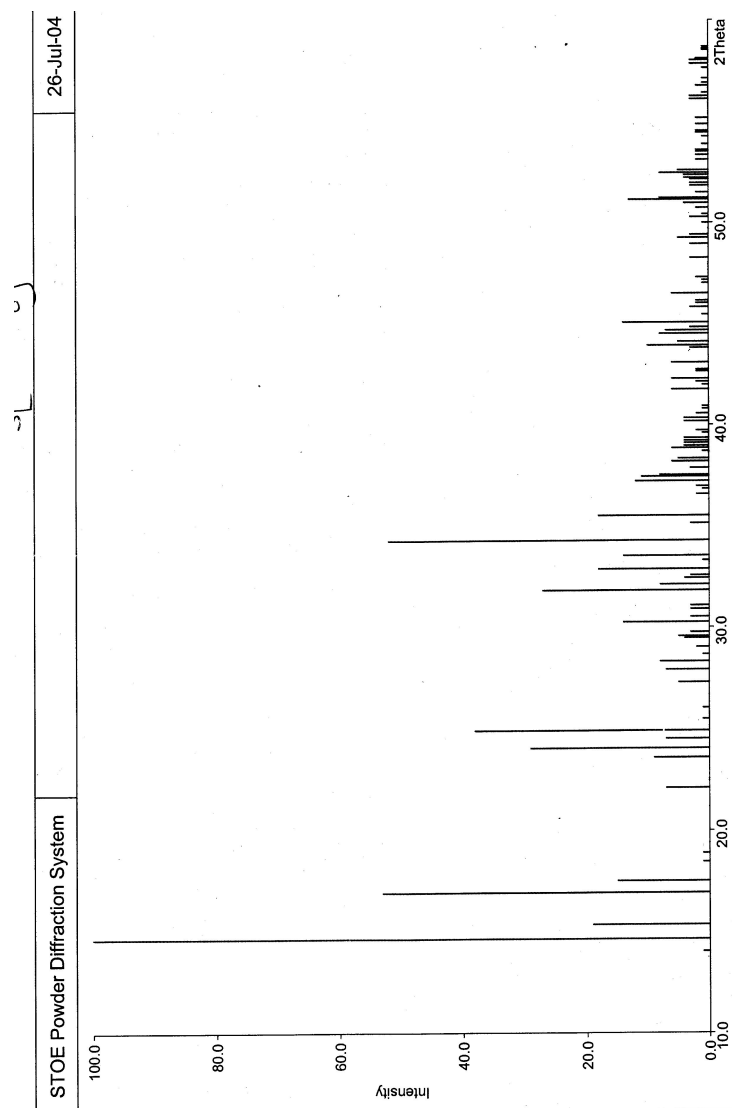


Abbildung 5: Referenz-Diffraktogramm aus STOE-Datenbank.

[73-358]		PDF-2 Sets 1-89		Quality: C		Wavelength: 1.540598	
Potassium Molybdenum Chloride K3 Mo Cl6							
Rad.: CuK α (1.54060)		Filter:		d-sp: calculated			
I/Icor.:1.49		Cutoff: 17.7		Int.: calculated			
Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)							
Sys.: Monoclinic		S.G.: P21/a (14)		V(redu): 1105.0			
a: 12.16000(600)		b: 7.53400(300)		c: 12.73100(800)		A: 1.6140 C: 1.6898	
A:		B: 108.660(1000)		C:		Z: 4 mp:	
Dx: 2.560		Dm:		SS/FOM: F30= 97.0 (.0069, 45)			
ICSD: 022134							
Ref.: Amilius, Z., van Laar, B., Rietveld, H.M., Acta Crystallogr., Sec. B, 25, (1969), 400							
ea:		nwB:		ey:		Sign: 2V:	
Hanawalt: 6.04/X 5.23/5 2.61/5 3.57/4 3.70/3 2.81/3 5.76/2 2.72/2 2.53/2 5.05/2							
Max-d: 12.1/1 6.31/1 6.04/X 5.76/2 5.23/5 5.05/2 4.80/1 4.69/1 4.65/1 4.58/1							
d[A]		2Theta Int.		h k l		d[A] 2Theta Int. h k l	
12.0618 7.323 1		0 0 1		2.0338 44.513 76		1 3 3 +	
6.3054 14.034 9		1 1 0		2.0338 44.513 76		0 2 5 +	
6.0390 14.657 999		1 1 -1 M		2.0267 44.678 67		6 0 -2	
6.0390 14.657 999		0 0 2 M		2.0204 44.823 32		1 1 -6	
5.7604 15.370 185		2 0 0		2.0104 45.059 140		2 2 4 +	
5.2249 16.956 526		1 1 1		2.0104 45.059 140		0 0 6 +	
5.0501 17.547 150		2 0 -2		1.9936 45.460 14		5 2 -3	
4.7982 18.477 12		1 1 -2		1.9789 45.815 33		4 1 3 M	
4.6923 18.897 8		0 1 2 M		1.9789 45.815 33		4 2 2 M	
4.6923 18.897 8		2 1 -1 M		1.9708 46.017 24		4 0 -6 M	
4.6514 19.065 2		2 0 1		1.9708 46.017 24		1 3 -4 M	
4.5761 19.382 1		2 1 0		1.9656 46.144 16		5 2 0	
4.1948 21.163 1		2 1 -2		1.9511 46.507 58		5 1 -5	
4.0208 22.090 67		1 1 2 M		1.9313 47.012 9		6 1 -3 +	
4.0208 22.090 67		0 0 3 M		1.9313 47.012 9		6 1 -1 +	
3.9579 22.446 2		2 1 1		1.9254 47.166 8		4 3 -2	
3.9415 22.540 2		2 0 -3		1.9201 47.303 16		4 2 -5 +	
3.7670 23.599 91		0 2 0		1.9201 47.303 16		6 0 0 +	
3.6961 24.058 286		1 1 -3		1.9066 47.659 2		4 1 -6	
3.6262 24.529 68		2 0 2		1.9010 47.807 1		5 2 -4	
3.5695 24.925 382		3 1 -1		1.8960 47.943 2		2 3 3	
3.4924 25.484 7		2 1 -3		1.8929 48.027 3		4 3 0 M	
3.4214 26.022 7		3 1 -2 M		1.8929 48.027 3		5 1 2 M	
3.4214 26.022 7		3 1 0 M		1.8835 48.281 28		3 3 2 M	
3.3429 26.644 1		1 2 1		1.8835 48.281 28		0 4 0 M	
3.2674 27.272 45		2 1 2		1.8588 48.963 29		0 4 1 +	
3.1950 27.903 68		0 2 2 M		1.8588 48.963 29		1 4 0 +	
3.1950 27.903 68		2 2 -1 M		1.8481 49.267 51		2 2 -6	
3.1493 28.316 83		2 2 0 M		1.8427 49.419 29		1 3 4	
3.1493 28.316 83		1 1 3 M		1.8324 49.717 2		1 2 -6	
3.1118 28.665 12		2 0 -4		1.8230 49.990 5		1 1 6 M	
3.0738 29.027 17		3 1 -3 M		1.8230 49.990 5		1 4 1 M	
3.0738 29.027 17		3 1 1 M		1.8131 50.283 26		4 0 4 +	
3.0289 29.466 36		4 0 -1		1.8131 50.283 26		4 3 1 +	
3.0195 29.560 50		2 2 -2 M		1.8085 50.418 14		6 0 1	
3.0195 29.560 50		0 0 4 M		1.7979 50.739 20		0 4 2 M	
2.9988 29.769 31		4 0 -2		1.7979 50.739 20		2 4 -1 M	
2.9526 30.246 137		1 2 2		1.7902 50.971 41		2 4 0	
2.9274 30.512 31		2 2 1 M		1.7848 51.138 131		6 2 -2 M	
2.9274 30.512 31		1 1 -4 M		1.7848 51.138 131		2 3 -5 M	
2.8912 30.903 25		2 0 3		1.7820 51.223 78		1 3 -5 +	
2.8761 31.070 28		4 0 0 M		1.7820 51.223 78		5 2 -5 +	
2.8761 31.070 28		2 1 -4 M		1.7736 51.485 17		0 2 6 M	
2.8103 31.817 265		4 1 -1 M		1.7736 51.485 17		2 2 5 M	
2.8103 31.817 265		4 0 -3 M		1.7628 51.823 34		2 4 -2 M	
2.7862 32.099 76		4 1 -2		1.7628 51.823 34		4 1 4 M	
2.7594 32.420 43		3 2 -1		1.7586 51.956 29		6 1 1	
2.7490 32.546 28		0 2 3		1.7527 52.143 32		3 1 -7	

2.7233	32.862	184	2 2 -3	1.7505	52.213	36	1 4 2 M
2.6892	33.290	10	4 1 0 +	1.7505	52.213	36	3 1 5 M
2.6892	33.290	10	3 2 0 +	1.7462	52.351	40	4 2 -6 +
2.6713	33.520	136	3 1 -4 M	1.7462	52.351	40	5 3 -2 +
2.6713	33.520	136	3 1 2 M	1.7431	52.453	77	3 3 -5 +
2.6125	34.298	517	2 2 2	1.7431	52.453	77	1 1 -7 +
2.5509	35.152	32	1 1 4 M	1.7388	52.593	45	5 3 -1
2.5509	35.152	32	1 2 3 M	1.7228	53.117	24	5 1 3 +
2.5250	35.524	181	4 0 -4	1.7228	53.117	24	1 4 -3 +
2.4734	36.291	2	4 1 1	1.7157	53.354	17	5 3 -3
2.4537	36.593	22	1 3 0	1.7107	53.523	23	6 2 -4 M
2.4371	36.851	5	1 3 -1	1.7107	53.523	23	6 2 0 M
2.4285	36.986	15	1 2 -4	1.7081	53.612	23	3 4 -1 M
2.4124	37.243	115	0 0 5	1.7081	53.612	23	4 3 2 M
2.3991	37.457	113	2 2 -4 +	1.7000	53.888	9	4 1 -7 M
2.3991	37.457	113	1 1 -5 +	1.7000	53.888	9	2 4 -3 M
2.3941	37.537	76	4 1 -4	1.6892	54.260	6	7 1 -2 +
2.3731	37.883	33	1 3 1	1.6892	54.260	6	2 1 6 +
2.3541	38.200	64	0 2 4	1.6833	54.465	17	6 0 -6 M
2.3461	38.334	50	4 2 -2	1.6833	54.465	17	1 2 6 M
2.3257	38.684	12	1 3 -2 M	1.6808	54.555	16	6 0 2 M
2.3257	38.684	12	4 0 2 M	1.6808	54.555	16	0 1 7 M
2.3165	38.845	59	0 3 2 M	1.6715	54.884	22	2 4 2
2.3165	38.845	59	2 3 -1 M	1.6634	55.174	15	1 3 5 M
2.3099	38.960	37	5 1 -2	1.6634	55.174	15	7 1 -1 M
2.3019	39.102	43	2 3 0 +	1.6428	55.924	4	3 4 1 +
2.3019	39.102	43	3 1 3 +	1.6428	55.924	4	6 1 -6 +
2.2952	39.219	42	5 1 -1 +	1.6375	56.122	26	2 2 -7
2.2952	39.219	42	2 2 3 +	1.6337	56.264	27	4 2 4 M
2.2880	39.347	35	4 2 0	1.6337	56.264	27	6 2 -5 M
2.2739	39.602	8	3 2 -4 M	1.6291	56.439	12	6 2 1 M
2.2739	39.602	8	3 2 2 M	1.6291	56.439	12	5 3 1 M
2.2671	39.727	20	2 1 4	1.6240	56.632	4	3 2 -7 M
2.2430	40.171	40	5 1 -3	1.6240	56.632	4	3 2 5 M
2.2345	40.331	35	4 0 -5	1.6203	56.770	19	2 3 -6 +
2.2222	40.563	18	4 1 2 M	1.6203	56.770	19	5 1 -7 +
2.2222	40.563	18	1 3 2 M	1.6168	56.907	12	1 2 -7
2.2098	40.801	7	2 3 1	1.6113	57.117	13	2 4 -4 +
2.2034	40.925	12	5 1 0 M	1.6113	57.117	13	1 3 -6 +
2.2034	40.925	12	1 2 4 M	1.5980	57.637	11	3 3 4 +
2.1610	41.766	58	1 3 -3	1.5980	57.637	11	0 4 4 +
2.1501	41.987	11	4 2 1	1.5927	57.845	32	1 1 7
2.1422	42.148	15	4 1 -5	1.5884	58.020	31	4 3 3 M
2.1348	42.302	64	3 3 -1 M	1.5884	58.020	31	2 0 -8 M
2.1348	42.302	64	1 1 5 M	1.5862	58.107	18	7 1 -5
2.1180	42.655	22	2 3 -3	1.5759	58.524	8	4 4 0 +
2.1136	42.747	22	5 1 -4	1.5759	58.524	8	7 2 -2 +
2.0974	43.093	55	1 2 -5 M	1.5740	58.600	7	5 3 -5
2.0974	43.093	55	4 2 -4 M	1.5717	58.695	8	3 4 2 +
2.0646	43.815	32	2 3 2	1.5717	58.695	8	7 2 -3 +
2.0590	43.938	99	5 1 1				
2.0512	44.114	51	4 0 3				