

Protokoll zum Versuch der Elektrolyse

Von Xaver Wurzenberger und Thomas Altenburg
30.4.2004

Herzustellende Verbindung: $K_2S_2O_8$

Allgemeines:

Die Elektrolyse ist die Umkehrreaktion einer Reaktion, die in einer Galvanischen Zelle abläuft, bzw. in einer Zusammengeschalteten Konzentrationskette. Dabei ist eine Oxidation immer mit einer Reduktion gekoppelt. Dabei werden Stoffe in der Lösung an der Anode oxidiert und an der Kathode reduziert. Welche Stoffe zuerst reduziert bzw. oxidiert werden, hängt von deren Potential ab. Darum muss man die angelegte Spannung so wählen, dass sie oberhalb dem angegebenen Potential liegen. Man kann auf diesem Weg Ionen durch Elektrolyse abscheiden oder aber auch herstellen.

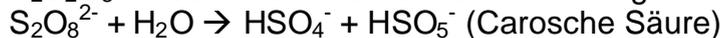
Die Elektrolyse findet in der Industrie große Anwendung, da auf diesem Wege z.B. elementares Natrium und Chlorgas aus einer Kochsalz-Schmelze gewonnen werden kann. Dabei ablaufende Reaktionen:



Man kann die Redoxpotentiale in Abhängigkeit der Konzentrationen berechnen über die Nernst'sche Gleichung: $E = E^\circ + (RT/zF) \cdot \ln(C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}})$

Durchführung

Die Elektrolyse wird in einem Becherglas durchgeführt, das mit einer Viehsalz-Eis-Kältemischung gekühlt wird. Die Kühlung ist notwendig, um den Inhalt des Becherglases zwischen 0°C bis 7°C zu halten. Über 7°C steigt die Löslichkeit von $K_2S_2O_8$ wieder an und zersetzt sich nach folgender Reaktion:



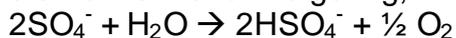
Der Sauerstoff des Wassers greift dabei zwischen einem Sauerstoff der Peroxidbindung und einem daran gebundenem Schwefel an und spaltete so die Peroxidbindung von einem der beiden Schwefel ab.

Die Carosche Säure HSO_5^- reagiert dabei weiter mit Wasser:

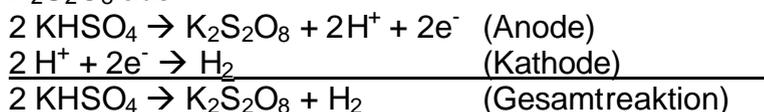


Auf diesem Weg wurde früher auch Wasserstoffperoxid hergestellt. Da diese Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, kann man auf umgekehrtem Weg mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentriertem Wasserstoffperoxid Carosche Säure herstellen.

Weiter sollte die Temperatur nicht unterhalb 0°C sinken, da sonst Konkurrenzreaktionen auftreten können und Ozon gebildet werden kann. Die Konzentration der Elektrolytlösung sollte außerdem an HSO_4^- gesättigt sein. Deswegen nimmt man eine gesättigte Lösung von KHSO_4 in verdünnter H_2SO_4 . Ist die Konzentration zu gering, wird Wasser reduziert und es bildet sich Sauerstoff:



Hält man obige Rahmenbedingungen ein und benutzt eine hohe Stromdichte (d.h. hohe Ampere-Zahl, im Versuch 5A) so fällt bereits nach ca. 10.15 Minuten weißes $K_2S_2O_8$ aus:



Man lässt die Elektrolyse 2 Stunden laufen und saugt dann durch einen Glasfiltertiegel scharf ab.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ist auch unter dem Namen „Marshallsche Säure“ bekannt und wurde früher zur Wasserstoffperoxid-Herstellung verwendet (s.o.). Da es ein sehr hohes Oxidationspotential hat (nur Fluor hat ein höheres Potential: $\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$), wurde damit auch KMnO_4 oxidiert ($\text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$). Heute wird es hauptsächlich als Starter von Polymerisationsreaktionen und als Bleichmittel benutzt.

Aufbau

Theoretische Ausbeute:

So lässt sich die theoretische Ausbeute berechnen:

$$Q = T \cdot t \quad [\text{As} = \text{Cb} = \text{C}]$$

$$96485 \text{ As} = \frac{1}{2} \text{ Mol } \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{Ausbeute} = (0,5 \cdot I \cdot t) / (96485) \quad [\text{Mol} \cdot \text{A} \cdot \text{s} / \text{A} \cdot \text{s}] = [\text{Mol}]$$

$$t = 432500 \text{ s}$$

$$I = 5 \text{ A}$$

$$\text{Ausbeute} = 11,19 \text{ Mol}$$

Toxikologie:

- KHSO_4 R 34, 37
 S 26, 27, 45, 36/37/39
 ätzend
- H_2SO_4 (verd.) R 23, 34, 49
 S 23, 45, 36/37/39
 ätzend
- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ R 8, 22, 36/37/38, 42/43
 S 17, 26, 36
 ätzend, reizend, brandfördernd, giftig

Literatur:

- Holleman-Wiberg: Lehrbuch der anorg. Chemie, 101. Auflage, deGruyter, Berlin New York 1995, S. 597ff
- Brauer: Handbuch der präp. anorg. Chemie, Band 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 3.Auflage, S.393