

Präparatgruppe 3: Elektrolyse

Präparat: K₂S₂O₈

1. Theorie zur Elektrolyse

Die Elektrolyse ist die Umkehrung der Reaktion die in einem galvanischen Element abläuft. Hierbei handelt es sich stets um Redoxreaktionen, wobei der Stoff an der Anode immer oxidiert und an der Kathode immer reduziert wird. So kann man zum Beispiel Ionen in einer Flüssigkeit (entweder Lösung oder Schmelze) durch Elektrolyse abscheiden, oder auch Stoffe herstellen, so wie in unserem Fall K₂S₂O₈. Bei der Elektrolyse muß man im allgemeinen die Redoxpotentiale der einzelnen Stoffe berücksichtigen und die Zersetzungsspannung so wählen, daß sie über dem angegebenen Potential liegt. Weiterhin muß man auch noch die Überspannung, die bei verschiedenen Stoffen sehr unterschiedlich ausfallen kann, berücksichtigen. Sie ist sehr oft beim H₂ zu beobachten. H₂ hat an vielen Metallelektroden eine mehr oder weniger hohe Überspannung.

Überspannungen kommen dadurch zustande, daß ein H⁺ Ion eine große Hydrathülle besitzt, und muß deshalb erst dehydratisiert werden, um sich zu entladen. Nachdem es entladen ist, werden 2 H-Atome zu H₂ rekombiniert und das Gas muß freigesetzt werden. Da die Dehydrierung und die Desorption energieaufwendig sind, ist mehr Energie nötig, um zum Beispiel H₂ an der Kathode abzuscheiden. Die Entladung und die Rekombination laufen dagegen sehr schnell ab, so daß diese zwei Ereignisse kaum ins Gewicht fallen. H₂ hat zum Beispiel an Hg-Elektroden eine Überspannung von 0,78V, an Zn 0,70V, an Pt 0,1V, und an platinieren Pt-Elektroden 0,005V. Aus diesem Grund benutzt man sehr häufig platinieren Platinelektroden, da bei ihnen die Überspannung von H₂, mit 0,005V, sehr niedrig ausfällt.

Die Elektrolyse ist auch für die Industrie von größter Bedeutung. So wird im großtechnischen Massstab zum Beispiel Cl₂ mit Hilfe der Elektrolyse hergestellt. Dieses kann man entweder aus der Schmelze von NaCl oder aus einer Lösung von NaCl in H₂O machen. An der Kathode entstehen in der Schmelze dabei elementares Na und in der wäßrigen Lösung H₂. An der Anode entsteht in beiden Fällen Cl₂.

Anode: $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^-$

Kathode: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ (i.d.Schmelze)

oder Kathode: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (i.d.Lösung)

Weiterhin kann man zum Beispiel Aluminium gewinnen, indem man ein Gemisch aus Al₂O₃ und Kryolith elektrolysiert. Man kann auch reinstes Kupfer durch Elektrolyse herstellen.

Zu den Redoxpotentialen ist noch die Nernstsche Gleichung zu erwähnen, die eine der Grundlagen der Elektrochemie darstellt und das Redoxpotential in Abhängigkeit der Konzentration angibt. Sie lautet:

$$E = E_0 + (RT/zF) \cdot \ln(c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}})$$

Für Lösungen mit verschiedenen Ionen (Ion 1 und Ion 2):

$$\Delta E = E_1 - E_2 - (RT/zF) \cdot \ln(c_1/c_2)$$

Man kann auch statt mit der Konzentration c , mit der Aktivität a rechnen. ($a = c \cdot f$)

Mit dieser Formel kann man das Potential von z.B.: Konzentrationsketten ausrechnen. Eine Konzentrationskette hat unterschiedlich konzentrierte Lösungen aus den gleichen Ionen. Ein Stromfluß ist solange vorhanden, bis beide Konzentrationen gleich sind, dann fließt kein Strom mehr. ($\ln(c_1/c_2); c_1 = c_2 \rightarrow \ln 1 = 0$). Dabei ist die höher konzentrierte Lösung immer die, welche reduziert wird und die verdünntere wird oxidiert.

Dann gibt es noch die Faradayschen Gesetze, die besagen, daß die abgeschiedene Masse m eines Stoffs proportional zur geflossenen Ladungsmenge Q ist:

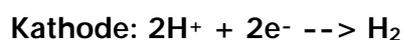
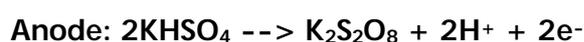
1. Faradaysche Gesetz: $m \sim Q$

Um auf eine mathematische Formel zu kommen muß man noch auf die Ladung der Ionen und auf die Ladungsmenge eines Mols achten, woraus folgt:

2. Faradaysche Gesetz: $m = M/zF \cdot Q$ (für X^{z+} Ionen; $M = \text{Mol}$)

2. Versuchsaufbau und Durchführung

Um $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ herzustellen braucht man eine gesättigte Lösung von KHSO_4 in verdünnter H_2SO_4 . Hierzu wurden 8,11g KHSO_4 in 48ml verd. H_2SO_4 gelöst. Diese Lösung gibt man in ein Becherglas, daß ständig gekühlt wird, so daß die Temperatur nicht über 7°C steigt, da die Löslichkeit des $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bei wärmeren Temperaturen stark zunimmt. Man muß außerdem darauf achten, daß die Temperatur nicht unter 0°C sinkt, da es sonst zu unerwünschten Konkurrenzreaktionen kommt, bei denen sich O_3 bildet. Nun hält man die zwei Elektroden ins Becherglas und kann mit der Elektrolyse beginnen. Bei einem angelegten Strom von etwa 5A scheidet sich nach etwa 15 Minuten das erste $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ab. Dann elektrolysiert man noch solange weiter, bis insgesamt 3 Stunden elektrolysiert wurde. An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:



Man muß aber aufpassen, da sonst an der Anode anstelle von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ O_2 entsteht, und zwar dann wenn die Konzentration der HSO_4^- Ionen zu klein ist. Es läuft folgende Reaktion ab: $2\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Damit diese Konkurrenzreaktion nicht stattfindet benutzen wir eine gesättigte KHSO_4 Lösung, um die Konzentration der HSO_4^- Ionen so groß wie möglich zu machen!

Nachdem man fertig elektrolysiert hat saugt man mit einem Glasfiltertigel G4 ab. Man spült mit sehr wenig kaltem Wasser nach und danach mit Ether und Ethanol. Auf die Umkristallisation wurde verzichtet, um die Ausbeute nicht zu verringern. Man trocknet das $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ im Exsikkator über CaCl_2 .

3. Ausbeute

Einwaage: $m_{\text{KHSO}_4} = 8,11\text{g}$

$M_{\text{KHSO}_4} = 136,124\text{g/mol}$

$0,0596\text{mol KHSO}_4 \rightarrow 0,0298\text{mol K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

$M_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} = 270,232\text{g/mol}$

theor. Ausbeute: $m = 8,05\text{g}$

exp. Ausbeute: $m = 0,61\text{g}$

Ausbeute = 7,57%

Die Ausbeute wurde deutlich verringert, da sich beim nachspülen mit kaltem Wasser ein wenig $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gelöst hat und etwa 0,2g der Substanz verworfen werden mußten.

4. Eigenschaften von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Beim Präparat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ handelt es sich um ein weißes, kristallines Salz. Es ist nur in wasserfreiem Zustand haltbar, und zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von KHSO_4 . Es handelt sich um ein starkes Oxidationsmittel (stärker als KMnO_4) und

zersetzt sich beim Erwärmen unter O_2 Abgabe. Früher wurde der Stoff in der Industrie zur Herstellung von H_2O_2 benutzt.

5. Toxikologie

$KHSO_4$: R-34-37; S-26-27-45-36/37/39

Verd. H_2SO_4 : R-23-34-49; S-23-45-36/37/39

$K_2S_2O_8$: R-8-22-36/37/38-42/43; S-17-26-36

- R8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
- R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- R23: Giftig beim Einatmen
- R34: Verursacht Verätzungen
- R36: Reizt die Augen
- R37: Reizt die Atmungsorgane
- R49: Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
- R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
- R42/43: Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
- S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten
- S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen
- S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
- S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
- S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
- S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen
- S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

6. Literatur

- Georg Brauer: Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band 1
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 3. Auflage, S.393
- Holleman/Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie
Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1995, 101. Auflage, S.597f
- Römpp: Chemie Lexikon, Band 2
Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1990, 9. Auflage, S.1120
- Jander/Blasius: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie
S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1995, 14. Auflage, S.198