

# Versuchsprotokoll – Elektrolyse

Name: Ondrej Burkacky

Doris Weber

Präparat:  $K_3MoCl_6$  - Kaliumhexachloromolybdat

## Theorie

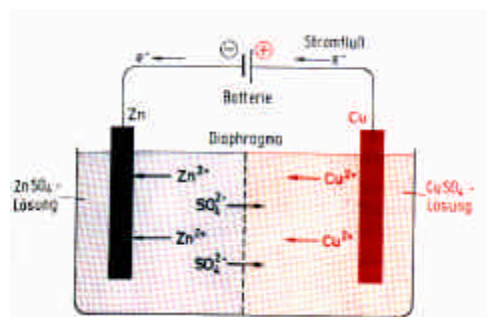
### Definition

Unter Elektrolyse versteht man eine beim Stromdurchgang durch einen Elektrolyten hervorgerufene chemische Veränderung, die sich in einer direkten Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie durch den Mechanismus der Elektrodenreaktionen und der Ionen-Wanderung ausdrückt.

### Allgemeines

Entdeckt wurde die Elektrolyse 1800 von Ritter. Sie wurde dann von Davy, Faraday, Arrhenius und LeBlanc weiter untersucht.

Das Prinzip der Elektrolyse beruht darauf, daß Redoxvorgänge, die nicht freiwillig ablaufen, durch Zuführung einer elektrischen Arbeit erzwungen werden können. Als Beispiel kann man das Daniell-Element heranziehen, bei dem freiwillig die Reaktion  $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$  abläuft. Führt man nun aber dem System Energie in Form von elektrischem Strom zu, so kann die Rückreaktion erzwungen werden:  $Zn^{2+} + Cu + \text{Energie} \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ . Die folgende Abbildung beschreibt den Aufbau des Daniell-Elements:



### Faradaysche Gesetze

Sie sind von M. Faraday (1791–1867) aufgestellt worden und legen die Beziehungen zwischen dem Stromfluß bei der Elektrolyse und den an den Elektroden abgeschiedenen Stoffmengen fest.

#### 1. Gesetz

Die bei einer Elektrolyse an den Elektroden abgeschiedene Stoffmenge  $m$  ist der Stromstärke  $I$  und der Zeit  $t$ , d.h. der durch den Elektrolyten hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge  $Q$ , direkt proportional:  $m = A \cdot I \cdot t = A \cdot Q$ .  $A$  wird das elektrochemische Äquivalent genannt; es gibt an, wieviel Masse der Ionen von einem Coulomb abgeschieden wird

#### 2. Gesetz

Die gleiche Elektrizitätsmenge scheidet aus verschiedenen Elektrolyten gleiche Äquivalentgewichte der Stoffe ab. Mit Äquivalentgewicht, bzw. Grammäquivalent, bezeichnet man das Atomgewicht dividiert durch die Wertigkeit.

Die Elektrizitätsmenge, die benötigt wird, um ein Grammäquivalent eines Stoffes abzuscheiden, beträgt 96485,309 C. Folglich wird die Größe  $F = 96485,309 \text{ C/mol}$  als Faradaykonstante bezeichnet. Sie ist unabhängig von der chemischen Natur des Stoffes und ergibt sich als Produkt aus Avogadrokonstante und Elementarladung ( $1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ). Die Beziehung zwischen Elektrizitätsmenge und abgesetzter Stoffmenge kann sehr präzise gemessen werden und wurde lange Zeit dazu benutzt, die Basiseinheit Ampere experimentell zu realisieren.

Die Abscheidung der gelösten Stoffe bei der Elektrolyse folgt den Faradayschen Gesetzen: Je höher die Konzentration des gelösten Stoffes und je stärker der Strom, um so größer ist die je Sekunde durch den Strom ausgeschiedene Stoffmenge. Allerdings geht ein Teil der zugeführten elektrischen Energie durch Wärmeentwicklung, Polarisation, Überspannung und andere Effekte verloren. Außerdem hängt die Abscheidungsgeschwindigkeit auch von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen (bedingt durch deren Größe und Ladung) ab.

### Nernstsche<sup>1</sup> Gleichung

Die Nernstsche Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen dem Lösungsdruck von Metallen und ihren Redoxpotentialen her. Als Bezugsgröße (Nullpunkt) für die Größe der Normalpotentiale dient das Potential einer Normalwasserstoffelektrode mit der Wasserstoff-Ionen-Aktivität 1 und einem Gasdruck von 1 bar bei 25°C. Es werden also nur die Unterschiede von Potentialen gemessen und angegeben. Kombiniert man nun diese Normalwasserstoff-Elektrode als Halbelement mit einer Metall-Elektrode, die in eine Lösung ihres Metallsalzes mit einer Ionenaktivität von 1 eintaucht, so wird für jedes Metall bzw. Nichtmetall eine charakteristische Spannung in Volt gemessen, nämlich das Normalpotential. Für Redoxsysteme lautet die Nernstsche Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox.}}{c_{red.}}$$

wobei  $E$  = elektromotorische Kraft (EMK, in Volt),  $E_0$  = Normalpotential,  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $F$  = Faraday-Konstante,  $c$  = Konzentrationen (bzw. Aktivitäten,  $a$ ) und  $z$  = Ladungäquivalent (für Kationen positiv, für Anionen negative ganze Zahl) bedeuten; der Faktor  $RT/zF$  wird oft Nernst-Faktor oder -Spannung genannt. Für  $T = 293 \text{ K}$  ergibt sich

$$E = E_0 + \frac{0,0058}{z} \ln \frac{c_{ox.}}{c_{red.}}$$

durch Einsetzen der Konstantenwerte. Durch Messung der Normalpotentiale lassen sich über die Nernstsche Gleichung chemische Gleichgewichte und ihre Gibbs-Energien bestimmen. Müssen in einer Meßanordnung die Ladungsträger ein Diaphragma passieren (Beispiel: die Membranen von Glas- und ionenselektiven Elektroden), so müssen für die Berechnung auch die Überführungszahlen in die Nernstsche Gleichung eingeführt werden.

---

<sup>1</sup> Walther Hermann Nernst (1864–1941), Professor für Physikalische Chemie, Universität Göttingen und Berlin. Nobelpreis für Chemie 1920 für die Aufstellung des Wärmetheorems.

## Anwendung

Elektrolyse-Verfahren spielen in Wissenschaft und Technik eine große Rolle; im folgenden werden einige Anwendungsbeispiele angeführt:

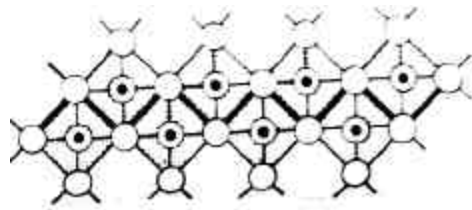
- Chloralkali Elektrolyse: im allgemeinen werden durch Elektrolyse einer NaCl-Lösung mit einer Eisen- oder Quecksilberkathode und einer Titananode Natronlauge, Chlor und Wasserstoff hergestellt. Es gibt drei verschiedene Verfahren: Diaphragmaverfahren (ein Diaphragma trennt den Kathoden und Anodenraum, Eisenkathode), Quecksilberverfahren (Quecksilberkathode, man enthält chloridfreie Natronlauge und reines Chlorgas) und das Membranverfahren (analog zum Diaphragmaverfahren, nur mit einer ionenselektiven Membran)
- Herstellung und Reinigung von Metallen durch Schmelzelektrolyse und elektrolytische Raffination (insbesondere bei Al, Ca, Cu, Zn)
- Herstellung von Wasserstoffperoxid, Persulfaten und anderen Peroxiden
- Herstellung von Wasserstoff aus Wasser, z.B. nach dem Zhdanov-Lonza-Verfahren oder durch Hochtemperatur-Elektrolyse
- die sogenannte Elektrokristallisation von Metallen
- die Galvanotechnik mit Galvanoplastik und Galvanostegie
- Bestimmung von Metallen durch Elektrogravimetrie
- Photoelektrolyse
- Abwasserentgiftung
- Gegenstromelektrolyse oder –ionophorese: bei diesem Verfahren schickt man z.B. einem im elektrischen Feld wandernden Ionengemisch einen Strom des Lösungsmittels entgegen. So lassen sich die Komponenten – z.B. Seltenerdmetalle od. Isotope – trennen bzw. anreichern.
- Gewinnung von speziellen Oxidationsstufen von Metallen: insbesondere für niedere Oxidationsstufen von Elementen mit vergleichsweise negativem Standardpotential innerhalb der Elektrochemischen Spannungsreihe

## Kaliumhexachloromolybdat

Im Gegensatz zu Chrom ist bei Molybdän die wichtigste Oxidationsstufe nicht +III sondern +VI. Dieses ist vor allem auf den vergleichsweise unedleren Charakter von Molybdän zurückzuführen.

Somit ist das blaßgelbe Hexaaquamolybdän(III)-Ion  $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  zwar in verdünnter  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Lösung ( $\text{pH} < 2$ ) unter Sauerstoffausschluß beständig, aber es wird in Wasser von Sauerstoff rasch zu gelbem  $[\text{Mo}_2^{+V}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  oxidiert.

Als Ausgangsprodukt verwendet man  $\text{MoO}_3$ , ein weißes Pulver, welches eine selten anzutreffende Schichtstruktur besitzt, die aus stark verzerrten  $\text{MoO}_6$  Oktaedern aufgebaut ist, die über gemeinsame cis-gelegene Oktaederkanten zu Zick-Zack-Ketten verknüpft sind (siehe nachfolgende Abbildung).



Da  $\text{MoO}_3$  in Wasser praktisch nicht löslich ist, sich dagegen gut in Alkalilaugen unter Bildung von ‚Molybdat‘  $\text{MoO}_4^{2-}$  löst, wird zum Auflösen eine  $\text{KOH}$ -Lösung verwendet. Andererseits ist  $\text{MoO}_3$  auch deutlich amphoter und löst sich in starken Säuren unter Bildung von Salzen auf, welche das gewinkelte ‚Molybdänyl-ion‘  $\text{MoO}_2^{2+}$  in hydratisierter Form  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  enthalten.

Das durch elektrolytische Reduktion aus  $\text{MoO}_3$  in 11-molarer Salzsäure in Anwesenheit von  $\text{KCl}$  erhältliche Komplexsalz  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$  stellt ein wichtiges Ausgangsprodukt der Mo(III)-Chemie dar. Sein Chlorid läßt sich durch andere Liganden substituieren, unter anderem durch Wasser ( $\rightarrow [\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , oktaedrisch, blaßgelb), Cyanid ( $\rightarrow [\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ , pentagonal-bipyramidal, schwarz) oder Thiocyanat ( $\rightarrow [\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , oktaedrisch).

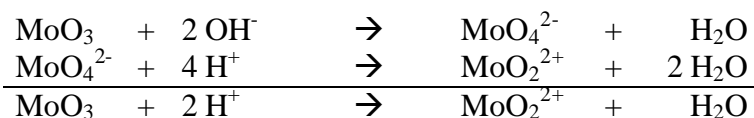
Das Redoxpotential von  $\text{Mo}^{+VI}/\text{Mo}^{+III}$  beträgt 0,213 V ( $\text{Mo}^{+VI}\text{O}_3 \rightarrow +0,646 \rightarrow \text{Mo}^{+IV}\text{O}_2 \rightarrow -0,008 \rightarrow \text{Mo}^{3+}$ ,  $(0,646 - 0,008)/3 = 0,213$  V). Daraus lassen sich mittels der Nernstschen Gleichung exakt die Elektrolyseparameter ausrechnen.

Bei den Eigenschaften von  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$  sei zu erwähnen, daß es in trockener Luft beständig ist, aber stark hydrolyse- und oxidationsempfindlich ist. Es kristallisiert rhombisch in Form von feinen tiefroten, sechsseitigen Blättchen.

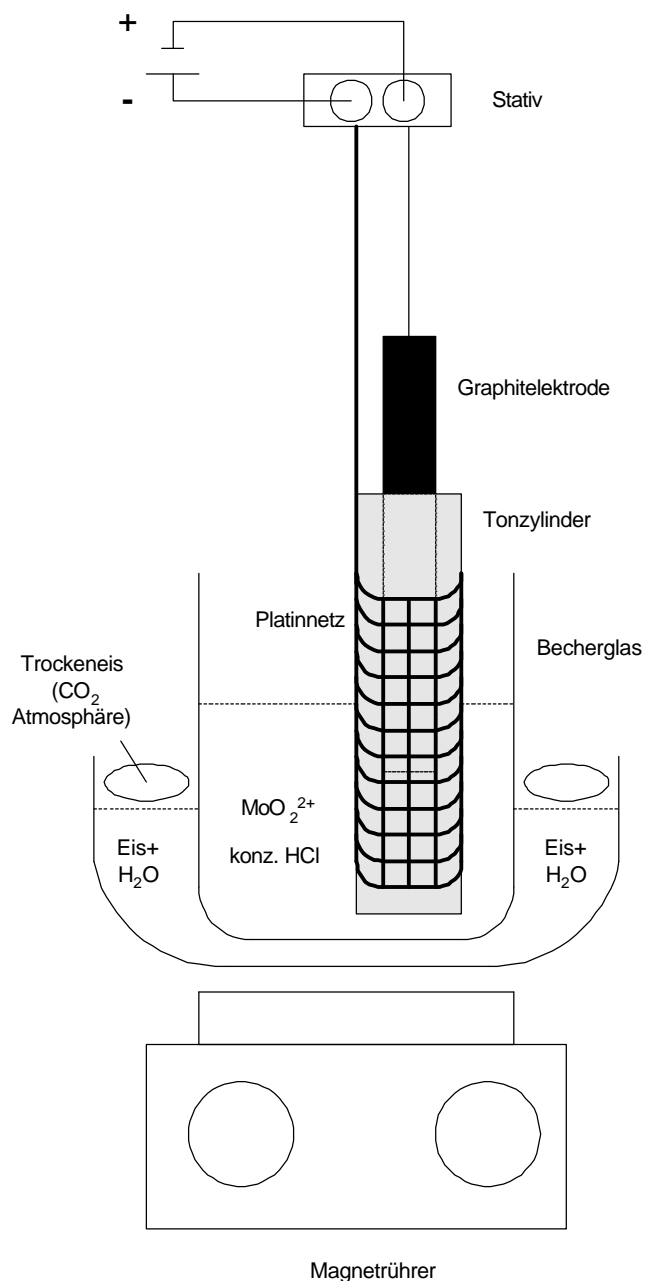
## Durchführung

2 g  $\text{MoO}_3$  werden in einer konzentrierten  $\text{KOH}$ -Lösung gelöst und dann mit ca. 15 ml konzentrierter  $\text{HCl}$  versetzt. Der zwischenzeitlich gebildete Niederschlag löst sich schnell unter erwärmen auf. Es liegt dann eine grünliche Lösung vor.

Reaktionsgleichungen:



Die Lösung wird nun in der Elektrolyseapparatur mit 15%iger Salzsäure als Elektrolyt elektrolysiert. Hierbei dient ein Tonzylinder als trennende ‚Membran‘ zwischen dem Anoden- und Kathodenraum. Als Anode dient ein Graphitstab, als Kathode ein Platinnetz. Ansonsten erfolgt der Aufbau gemäß der folgenden Abbildung:



Das Elektrolysieren erfolgt bei anfänglich 2,3 V und 1,3 A (zum Ende hin mit 3,1 V und 1,0 A) während 3 Stunden. Es ist die ganze Zeit über darauf zu achten, daß genügend Eis und vor allem genügend Trockeneis zwecks einer sauerstoffabweisenden CO<sub>2</sub>-Atmosphäre vorhanden ist.

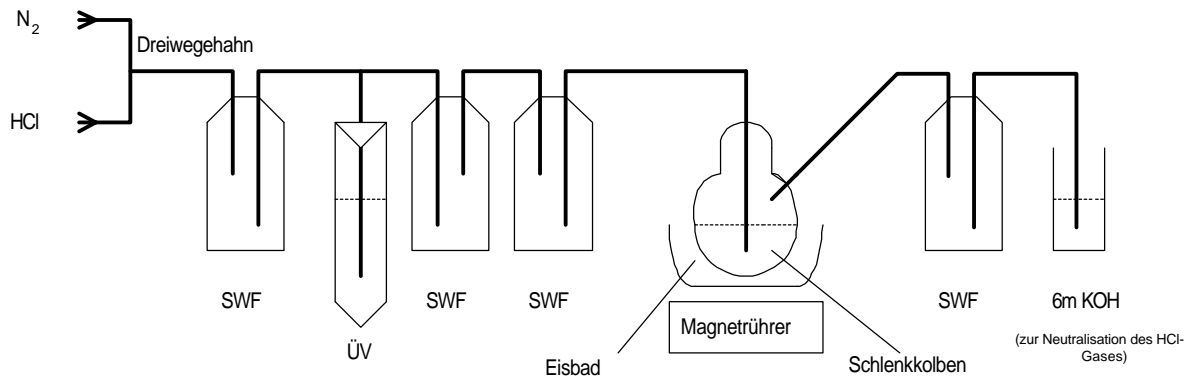
Während des Elektrolysevorgangs ändert die anfänglich gelblich-grünliche Lösung Mo<sup>+VI</sup> über braun (Mo<sup>+V</sup>) nach tiefrot (Mo<sup>+III</sup>) ihre Farbe.

Die dabei stattfindenden Reaktionen lassen sich mit folgenden Gleichungen formulieren:



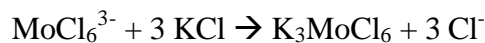
Nachdem die Reaktion beendet ist, wird die tiefrote Lösung unter Einleiten von N<sub>2</sub> über den Gasraum oberhalb des Becherglases auf dem Heizrührer auf ca. 100 ml eingedampft und in einen mit N<sub>2</sub> gefüllten Schlenkcolben überführt.

Hierauf wird die folgende Apparatur aufgebaut:



Nachdem die gesamte Apparatur unter Stickstoffatmosphäre gesetzt worden ist wird der Schlenkcolben eingebaut und einige Minuten  $N_2$  eingeleitet. Hierauf erfolgt das halbstündige Einleiten von HCl. Anschließend wird das restliche HCl wiederum mit Stickstoff aus der Apparatur verdrängt.

Die mit HCl gesättigte Lösung wird anschließend mit 20 ml einer 10%igen KCl Lösung versetzt und unter Vakuum bis zur beginnenden Kristallausscheidung erhitzt. Folgende Reaktion sollte dann abgelaufen sein:



Die Kristalle werden abfiltriert mit alkoholischer HCl mehrmals gewaschen und ca. drei Tage unter Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  im Exsiccator getrocknet.

### Ausbeute

$$M(\text{MoO}_3) = 95,94 + 3 \cdot 15,9994 = 143,9382 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{K}_3[\text{MoCl}_6]) = 3 \cdot 39,0983 + 95,94 + 6 \cdot 35,4527 = 425,9511 \text{ g mol}^{-1}$$

Theoretisch:

2 g  $\text{MoO}_3$  entsprechen 0,01389 mol, das stöchiometrische Verhältnis zwischen  $\text{MoO}_3$  und  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$  beträgt laut der Gesamtgleichung



1:1. Somit ergeben sich als theoretische Ausbeute 0,01389 mol  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ .

Praktisch:

Das Gewicht des Produktes beträgt ..... g; dies entspricht ..... mol. Daraus ergibt sich eine Ausbeute von ..... %.

## Toxikologie

- $\text{MoO}_3$  reizend, gesundheitsschädlich  
Giftklasse 3 - starke Gifte  
R 36/37-48/20/22  
S 22-25  
Reizt die Augen und die Atmungsorgane. Gesundheitsschädlich:  
Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch  
Einatmen oder Verschlucken  
LD 50 oral Ratte 2689 mg/kg  
LD 50 dermal Ratte 2000 mg/kg
- KOH Ätzend  
Giftklasse 2 - sehr starke Gifte  
R 35  
S 26-37/39-45  
Verursacht schwere Verätzungen  
LD 50 oral Ratte 273 mg/kg (wasserfreie Substanz)
- HCl Reizend  
Giftklasse 2 - sehr starke Gifte  
R 36/37/38  
S 26  
Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut  
MAK 5 ( $\text{ml/m}^3$ )
- $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$  MAK 5  $\text{mg/m}^3$

## Literaturangaben

- Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, DeGruyter Verlag, 101 Auflage, Seite 1457ff  
Riedel, Anorganische Chemie, DeGruyter Verlag, 3.Auflage, Seite 356 ff  
Thieme Interactive, Römpp Lexikon auf CD-Rom, 10 Auflage  
Merck Katalog auf CD-Rom V 1.1.1  
Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band III, Seite 1540  
W.R. Bucknall, S.R. Carter und W. Wardlaw, J. Chem. Soc. 1927, Seite 513  
K.H. Lohmann und R.C. Young, Inorg. Synth. 4, Seite 97ff (1953)