Protokoll

Thema: Elektrolyse

Präparat: Kaliumhexachloromolybdat-III $K_3[MoCl_6]$

Chemikalien:

MoO_3

R 36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R 48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
R 20/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
S 22	Staub nicht einatmen.
S 25	Berührung mit den Augen vermeiden.

KCl

-

HCl

R 23	Giftig beim Einatmen.
R 25	Giftig beim Verschlucken.
S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 26	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

KOH

R 35	Verursacht schwere Verätzungen.
S 26	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
S 37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Theorie:

Unter Elektrolyse versteht man eine beim Stromdurchgang durch einen Elektrolyten hervorgerufene chemische Veränderung, bei der sich in einer direkten Umwandlung elektrische Energie in chemische Energie durch Elektroden-Reaktionen u. der Ionen-Wanderung umwandelt. Schickt man durch Salzsäure einen Gleichstrom, so wandern die positiv geladenen Wasserstoff-Ionen zum negativen Pol (*Kathode*), die negativ geladenen Chlor-Ionen dagegen zum positiven Pol (*Anode*). Der Strom wandelt die Ionen an den Polen in elektrisch neutrale Atome (od. Mol. bzw. Radikale) um, wobei sich Redox-Reaktionen abspielen: an der Kathode erfolgt eine Reduktion, an der Anode eine Oxidation. So gehen z.B. an der Kathode die Wasserstoff-Ionen (H^+) durch Aufnahme von Elektronen (aus dem Stromkreis) in neutrale Atome über, die sich paarweise zu H_2-Molekülen vereinigen und als Gas entweichen. Umgekehrt verlieren gleichzeitig die Chlor-Ionen (Cl^-) an der Anode ihre negative Ladung, und die abgegebenen Elektronen werden durch die Stromquelle über den Draht zur Kathode geleitet, während sich die gebildeten Cl-Atome zu Cl_2-Molekülen vereinigen u. ebenfalls als Gas entweichen. Dies erfolgt jedoch nur dann, wenn die an den Elektroden angelegte Gleichspannung größer ist als die – von den einzelnen Redoxpotentialen abhängige – Zersetzungsspannung des Elektrolyten. So entsteht zwar bei der Elektrolyse von Kochsalz-Lösung an der Anode Cl_2, an der Kathode dagegen nicht etwa Natrium, sondern Natriumhydroxid und H_2, weil das in der elektrochemischen Spannungsreihe weit oben stehende Natrium wegen seines hohen negativen Normalpotentials (2,71 V) sofort unter Wasserstoff-Entwicklung in Lösung geht (H ist edler als Na). Dagegen wird z.B. bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer das anodisch in Lösung gehende Kupfer an der Kathode abgeschieden (H ist unedler als Cu). Um eine Vermischung der Reaktions-Produkte zu verhindern, werden Anoden- u. Kathodenraum zum Beispiel durch *Diaphragmen* voneinander getrennt.
Die Abscheidung der gelösten Stoffe folgt den Faradayschen Gesetzen: Je höher die Konzentration des gelösten Stoffes und je stärker die Stromstärke, 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. Schickt man z.B. einem im elektrischen Feld wandernden Ionengemisch einen Strom des Lösungsmittels entgegen, so lassen sich die Komponenten – z.B. Seltenerdmetalle oder Isotope – trennen bzw. anreichern; dieses Verfahren nennt man Gegenstromelektrolyse oder auch Ionophorese.
Übrigens bezeichnet man die Art der Elektrolyse, bei der Energiezufuhr von außen erfolgt, auch als äußere Elektrolyse im Gegensatz zur inneren Elektrolyse, bei der die notwendige Energie durch eine in der Elektrolyse-Zelle ablaufende elektrochemische Reaktion geliefert wird (z.B. Abscheidung eines edleren Metalls durch ein unedleres aufgrund der Stellung in der Spannungsreihe).

Elektrolyse-Verfahren sind sowohl in der Wissenschaft als auch in der Technik von großer Bedeutung. Als Beispiele sind Chloralkali Elektrolyse (Darstellung von Chlor und Natronlauge aus Steinsalz), die Herstellung und Reinigung von Metallen durch Schmelzelektrolyse (zum Beispiel die Darstellung von Aluminium im Schmelzfluß aus Korund Al_2O_3 und Kryolith $Na_3[AlCl_6]$) und die Herstellung von Wasserstoffperoxid, Persulfaten u.a. Peroxiden sowie von Wasserstoff aus Wasser (in Regionen, in denen günstiger Strom verfügbar ist) zu nennen. Die sogenannte Elektrokristallisation von Metallen, die elektrochemische Metallbearbeitung, die Galvanotechnik, die Bestimmung von Metallen

durch Elektrogravimetrie und die Abwasserentgiftung stellen nur einen Auszug aus den Vielseitigen Anwendungsverfahren für Elektrolysemethoden dar.

Zum Versuch:

Durch die begrentze Wahl an Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln lassen sich viele „exotische“ oder sonst nicht besonders stabile Redoxstufen bzw. Verbindungen von Elementen nicht oder nur sehr aufwendig auf dem klassischen chemischen Wege darstellen oder isolieren. Durch eine geeignete Wahl der Bedingungen – angelegte Spannung, Lösungsmittel, Komplexbildner etc. – ist dies aber, wie im Versuch geschehen, mit Hilfe der Elektrolyse möglich.
Molybdän ist Element der sechsten Nebengruppe und steht direkt unter dem Chrom. In der Natur kommt es fast nur gebunden vor. Die wichtigsten Erze sind das Molybdänoxid MoO_3, der Molybdänglanz MoS_2 und das Gelbbleierz $PbMoO_4$. Dargestellt wird es aus dem Molybdänoxid durch Reduktion mit Wasserstoff bei 1000°C nach

$$MoO_3 + 3H_2 \prod Mo + 3H_2O \ .$$

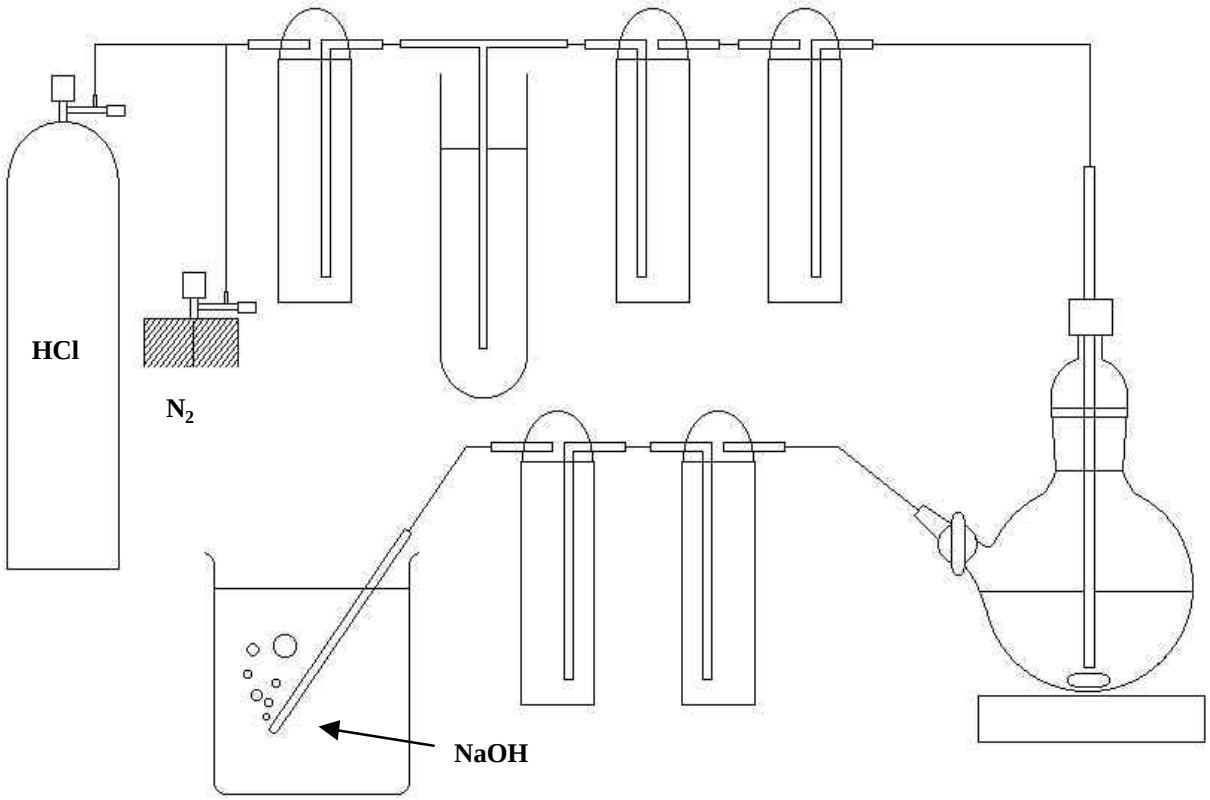
Molybdän stellt wie sein schwereres Gruppenhomolges Wolfram ein schweres, hartes Metall von großer Festigkeit und hohem Schmelzpunkt (2620°C) dar.
Die chemisch wichtigsten und beständigsten Verbindungen sind die des Molybdän-VI, in denen es die stabile d^0-Konfiguration annimmt. Chemisch interessant ist die Neigung des Molybdäns zur Polykondensation (Bildung von Isopoly- oder auch Heteropolyanionen). So geht das bei pH-Werten über 7 stabile Molybdat MoO_4^{2-} bei Erniedrigung des pH-Wertes über die Bildung von Kondensationsverbindungen (z.B.: $Mo_7O_{24}^{6-}$) in $[MoO_2(H_2O)_4]^{2+}$ über. Genauso wurde im Versuch das Molybdäntrioxid gelöst und im stark Sauren stabilisiert.

Praktischer Teil:

Reaktionsgleichung:

$$2\ MoO_3 * 2\ H_2O + 6\ HCl + 6\ KCl + 6\ e^- \rightarrow 2\ K_3MoCl_6$$

Gaseinleitungsapparatur:



Ansatz:

Molybdäntrioxid,	$MoO_3 * 2\ H_2O$	2,00g
Konz. Salzsäure,	$HCl_{(aq)}$	150mL
HCl-Gas,	HCl	

Durchführung / Beobachtung:

Das $MoO_3 * 2\ H_2O$ wird in Natronlauge gelöst, die Lösung in ca. 150 mL konz. Salzsäure eingetragen und von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Dann werden 50mL dest.H_2O hinzugefügt und die Lösung 2h lang an einem Platinnetz (Kathode) unter Eiskühlung bei 1-2A elektrolysiert. Als Anode dient eine Kohleelektrode, die in 15%ige Salzsäure eintaucht. Die Farbe der Lösung ändert sich über grün nach rot.

Die reduzierte Lösung wird durch einleiten eines N_2-Stromes und erhitzen auf ca. 80°C möglichst schnell auf ca. 80mL eingedampft. Dann wird sie mit KCl gesättigt und weiter eingedampft. Bei ca. 30-40mL wird die Lösung mit HCl gesättigt und auf ~1-2°C abgekühlt. Die ausgefallenen roten Kristalle werden abgesaugt und mit konz. Salzsäure gewaschen. Dann wäscht man mit einer Mischung aus Ethanol und Salzsäure (1:1) nach, wäscht nochmals mit Ethanol und trocknet das Produkt im Vakuum.
Es liessen sich 3,23g eines blassroten Pulvers gewinnen.

Ausbeute:

m_{theor} = 2g * 425,95 $^{g}/_{mol}$ / 179,94 $^{g}/_{mol}$
= 4,73g

m_{prakt} = 3,23g

w = 3,23g * 100% /4,73g
= 68,3%

Literatur:

Brauer,
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie
Enke-Verlag Stuttgart, 3. Auflage 1981
Bd. 3, S.1540

Holleman-Wiberg,
Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage 1995,
de Gruyter Verlag Berlin/New York