

Anorganisch Chemisches Praktikum II

Präparatengruppe 3: Elektolyse

tri-Kaliumhexathiocyanatovanadat(III)Dihydrat $K_3V(SCN)_6 \cdot 2H_2O$

1. Theorie

Bestimmte Oxidationsstufen von bestimmten Elementen sind nur schwer oder gar nicht auf chemischen Wege zu erreichen, da diese Oxidationsstufen sehr leicht in andere (höher oder niedriger, aber immer stabiler) übergehen. Besonders für Metalle mit stark negativem Standardpotential ist die Auswahl an chemischen Reduktionsmitteln beschränkt, die auch noch zur gewünschten Oxidationsstufe führen sollen. Durch geschickte Wahl des Potentials und der Elektrolysedauer kann man jedoch zielgerichtet eine bestimmte Oxidationsstufe herstellen.

Technisch relevante elektrolysen sind das Diaphragma und das Amalgamverfahren zur Chloralkalielektrolyse (Chlor und Natronlauge), Schmelzflußelektrolysen bei Al und den Alkali- und Erdalkalimetallen und die elektolytische Reinigung von Metallen, z.B. Cu, Ni, Zn).

Die allgemeine Bedingung für das Ablaufen einer chemischen Reaktion ist:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ wobei Reaktionen für $\Delta G < 0$ endergonisch, d.h. selbständig ablaufen, für $\Delta G = 0$ im Gleichgewicht sind und für $\Delta G > 0$ nicht freiwillig ablaufen. Bei der Elektrolyse wird jetzt eine Reaktion, deren ΔG Wert eigentlich größer als Null ist erzwungen, indem dem System von außen durch die Spannungsquelle Energie zugeführt wird. (ΔH ist bei solchen Reaktionen meistens positiv und wird nun „abgesenkt“). Das Potential der einzelnen beteiligten Reaktanten läßt sich durch die

Nernst'sche Gleichung bestimmen: $E = E^\circ + \frac{0,05916}{n} \log \left(\frac{c(Ox)}{c(Red)} \right)$. $EMK = E_1 - E_2$

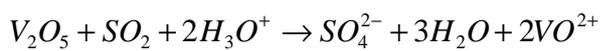
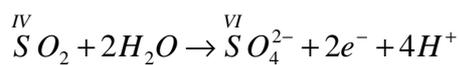
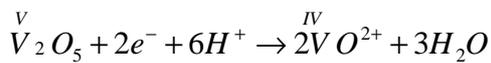
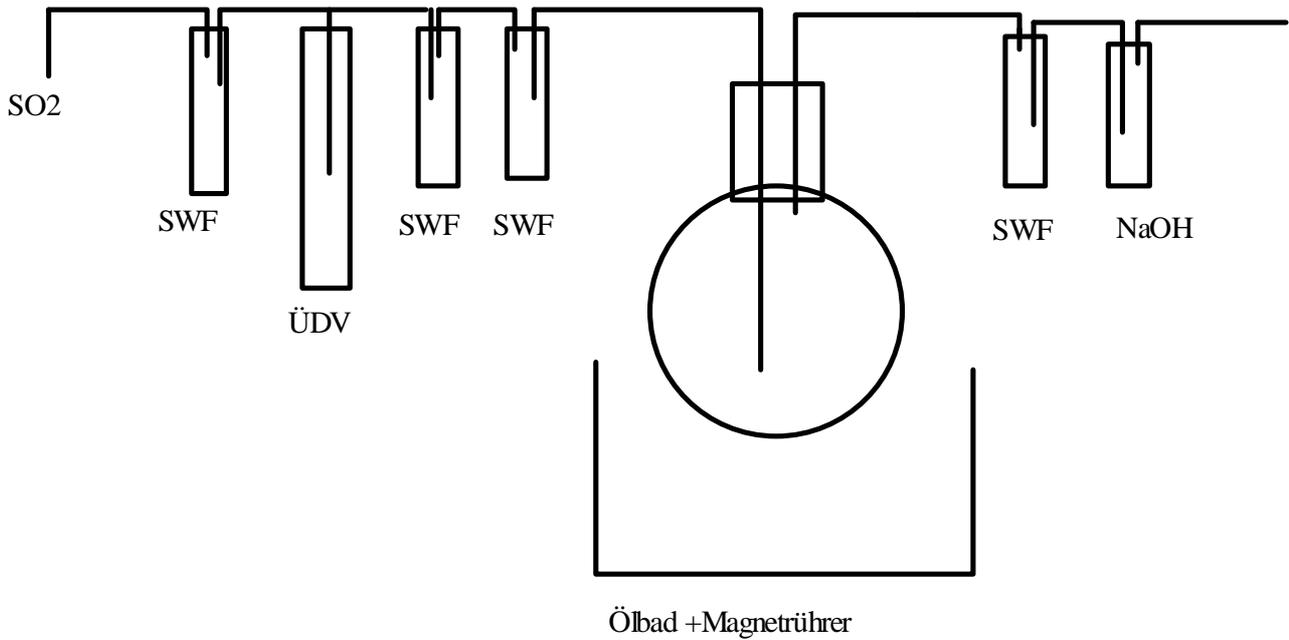
Die aufzuwendende Zersetzungsspannung ist gegeben durch: $U_z \geq EMK$.

Der Stromfluß durch die Lösung ist: $I = \frac{E_{außen} - U_z}{R}$, wobei R der Widerstand der

Lösung ist. Im allgemeinen muß bei einer Elektrolyse darauf geachtet werden, wo die jeweiligen Potentiale liegen, da es sonst schnell zur „falschen“ Anoden oder Kathodenreaktion kommen kann, wie zum Beispiel die Wasserstoffentwicklung an der Kathode. Deswegen ist es nicht möglich, Natrium aus wässriger Lösung elektrolytisch abzuscheiden, da der Wasserstoff immer vorher reduziert wird. In solchen Fällen muß man auf Schmelzflußelektrolysen der Salze zurückgreifen oder mit technischen Tricks wie Komplexbildung oder Überspannungselektroden arbeiten. Letztere machen sich das Phänomen der Überspannung zu nutze, welches bei Gasentwicklung auftritt und auf der Dehydratisierung (z.B. des Oxoniumions), der Entladung der Kathode, der molekularen Rekombinationsernergie und der Desorption beruht.

2. Darstellung:

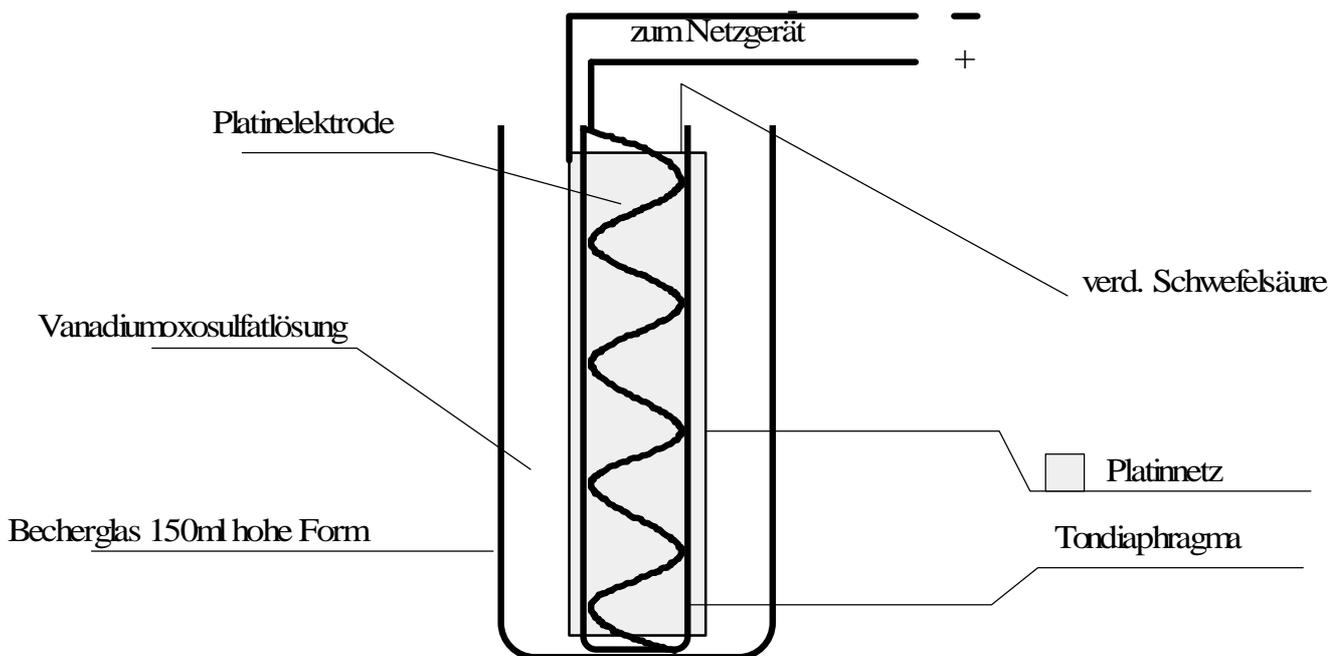
2g V_2O_5 werden in 50ml 1molarer Schwefelsäure gelöst und anschließend 2 Stunden lang Schwefeldioxid unter Rühren eingeleitet.



Die entstehende Lösung von Vanadiumoxosulfat ist klar und tiefblau.

Danach wird die Lösung mittels folgender Apparatur bei 3V und 3A elektrolysiert.

Die Farbe der Lösung ändert sich im Verlauf der Elektrolyse von blau über hellgrün zu dunkelgrün.



In die fertig elektrolysierte Lösung wurden 12,81 g KSCN gegeben.

Anschließend wurde eingedampft, mit Ethanol wieder gelöst, mit Diethyether des Kaliumsulfat ausgeschüttelt und nach abdunsten des Lösemittels mit wenig Wasser umkristallisiert, wobei die Farbe des Produktes vor dem Umkristallisieren besser(rotbraun) war als hinterher(schwarz, metallisch).

3. Ausbeute

Theoretisch:

Einwaage Vanadiumpentoxid: 2g

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2g}{181,88 \frac{g}{mol}} = 0,011mol$$

$$n(V) = 2 * 0,011mol = 0,022mol$$

$$M(K_3[V(SCN)_6] * 2H_2O) = 378,4875 \frac{g}{mol}$$

$$m = n * M = 0,022mol * 378,4875 \frac{g}{mol} = 8,32g$$

$$m(\text{praktisch}) = m_{Glas}(\text{nachher}) - m_{Glas}(\text{vorher}) = 16,22g - 10,94g \\ = 5,28g$$

$$\frac{m(\text{praktisch})}{m(\text{theoretisch})} * 100 = \text{Ausbeute}\% = \frac{5,28g}{8,32g} * 100 = 63,46\%$$

4. Toxikologie

Vanadiumpentoxid

R20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.

S22 Staub nicht einatmen.

Kaliumthiocyanat:

R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

R32 Entwickelt beim Berühren mit Säure sehr giftige Gase.

S13 Von Nahrungsmittel, Getränken und Futtermitteln fernhalten.

Ether:

R12 Hochentzündlich

R19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.

5. Literatur

Holleman-Wieberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, S231

Brauer; Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie S1429ff/1434ff

Westerhausen, Skript zum Grundpraktikum, S108-110