

Protokoll

über

Versuch Nr. 3

Elektrolyse: $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ Ammoniumoxopentachloromolybdat

Theorie:

Die Elektrolyse beruht auf der Bewegung von gelösten Kationen und Anionen im elektrischen Feld zweier Elektroden. Kationen wandern dabei zur Kathode und werden dort durch deren Elektronen reduziert, Anionen dagegen an der Anode oxidiert. Um Elektrolyseprodukte zu erhalten, muß eine Spannung angelegt werden, die mindestens so groß ist wie die Summe aus der Differenz der Standardpotentiale (für Kathoden- und Anodenreaktion), der elektrodenabhängigen Überspannung (= kinetische Hemmung der Reaktion) und der Polarisationsspannung (= Energie zur Bewegung der Ionen durch die Lösung); zudem tritt je nach Konzentration der Lösung ein bestimmter Eigenwiderstand auf (= Leitfähigkeitskehrwert). Verbindungen, welche sehr hohe oder sehr niedrige Standardpotentiale aufweisen, können nicht in wäßriger Lösung elektrolysiert werden, da sonst nur Wasser zersetzt würde. In diesem Fall verwendet man Schmelzelektrolysen, mit denen technisch z.B. Na und F_2 gewonnen werden kann. F_2 kann nur elektrolytisch hergestellt werden, da es aufgrund der höchsten Elektronegativität aller Elemente nicht mehr durch ein anderes Element oxidiert werden kann.

Die zur Elektrolyse benötigte Stromstärke bzw. Ladung läßt sich aus dem Farady'schen Gesetz berechnen:

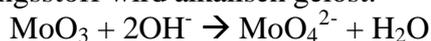
$$Q = nzF$$

$$F = 96487 \text{ As/mol}, n = \text{Stoffmenge}, z = \text{Anzahl der Elektronen}$$

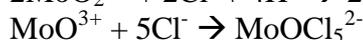
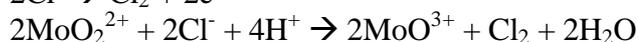
Die der Darstellung zugrundeliegende Reaktion läuft nach folgender Gleichung ab:



Die Elektrolyse hat dabei den Zweck, Mo(VI) zu Mo(V) zu reduzieren. Dies erfolgt an der Kathode. Gleichzeitig wird an der Anode Cl^- aus HCl zu Cl_2 oxidiert. MoO_3 als Ausgangsstoff wird alkalisch gelöst:



Durch einen Überschuß von Salzsäure erhält man MoO_2^{2+} . Es laufen also folgende Redox-Teilschritte ab:



Das entstandene Ion MoOCl_5^{2-} kann mit NH_4Cl als smaragdgrünes $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ gefällt werden.

Darstellung:

Man löst 10 g MoO_3 in Natronlauge auf, die man aus 6 g NaOH in 30 ml H_2O bereitet hat. MoO_3 löst sich besser im Alkalischen. Bei Zugabe von konz. Salzsäure fällt MoO_3 aus, welches sich im Überschuß wieder auflöst; man hat nun ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 70 ml. Es ist nun darauf zu achten, ein möglichst schmales, hohes Becherglas zu verwenden, damit die Elektroden ganz in die Lösung eintauchen. Als Kathode dient ein Platinnetz, als Anode ein Kohlestab. Man verwendet deshalb einen Kohlestab, da das entstehende Cl_2 die Platinelektrode zerstören würde (Entstehung von PtCl_6^{2-}). Anoden- und Kathodenraum werden zusätzlich durch ein Diaphragma (Tonzylinder), über Nacht in 2 m Salzsäure gewässert, getrennt. Als Elektrolyt im Diaphragma dient ebenfalls 2 m Salzsäure. Das Platinnetz wird nun mit dem Minuspol, der Kohlestab mit dem Pluspol des Transformators verbunden. Man elektrolysiert 40 Minuten mit 2,5 A, keinesfalls länger, da sonst weiter zu Mo(III) reduziert wird. Es entsteht eine rotbraune Lösung. Diese wird im Vakuum auf ca. 50 ml eingeeengt. Man gibt nun 6 g NH_4Cl , gelöst in 20 ml H_2O , hinzu und leitet mit unten beschriebener Apparatur HCl durch die Lösung. Es fallen smaragdgrüne Kristalle aus. Zum Reinigen durch Umkristallisieren werden diese in wenig heißem Wasser wieder aufgelöst und während des Abkühlens erneut HCl eingeleitet. Die Kristalle werden mit konz. Salzsäure gewaschen und im Exsikkator im Vakuum über NaOH getrocknet.

Versuchsaufbau:

Ausbeuterechnung:

10 g MoO₃ = 0,0347 mol

0,0347 mol (NH₄)₂[MoOCl₅] = 22,58 g (theor. Ausbeute)

Gefunden:

Toxikologie:

HCl	R35 Verursacht schwere Verätzungen
	R37 Reizt die Atmungsorgane
	S7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
	S26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
	S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
MoO ₃	R36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane
	R48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
	S22 Staub nicht einatmen
	S25 Berührung mit den Augen vermeiden
NH ₄ Cl	R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
	R36 Reizt die Augen
	S22 Staub nicht einatmen

Literatur:

- Brauer; Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3; Stuttgart; Ferdinand Enke Verlag; 1978; 3. Aufl.; S. 1546f
- Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chemie; Berlin u.a.; Walter de Gruyter; 1976; 81.-90. Aufl.; S. 196ff
- Falbe J., Regitz M.; CD Römpp Chemie Lexikon; Stuttgart u.a.; Thieme; 1995; 9. Aufl.; Vers. 1.0