

Kurt Schwabe

Elektrochemie

Physikalische Chemie

Band 1: Physikalische Chemie

Band 2: Elektrochemie

Physikalische Chemie

Elektrochemie

(Band 2)

von

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. rer. nat. h. c. mult. Kurt Schwabe †
Meinsberg

unter Mitarbeit

von

Dr. sc. nat. Horst Kelm
Dresden

3., bearbeitete und erweiterte Auflage

Mit 104 Abbildungen und 53 Tabellen



Akademie-Verlag Berlin 1986

Schwabe: Physikalische Chemie (2 Bände)

ISBN 3-05-500131-1

Bd. 2 ISBN 3-05-500134-6

Erschienen im Akademie-Verlag Berlin, DDR-1086 Berlin, Leipziger Straße 3—4

© Akademie-Verlag Berlin 1986

Lizenznummer: 202 · 100/546/86

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: VEB Druckhaus „Maxim Gorki“, 7400 Altenburg

Lektor: Fritz Schulz

LSV 1214

Bestellnummer: 763 428 9 (5656/2)

06800

Inhalt

Einleitung	9
Symbolverzeichnis	12
1. Grundbegriffe: Größen und Gesetze der Elektrizitätslehre	17
1.1. Elektrische Größen und Einheiten	17
1.2. Elektrochemische Grundbegriffe	19
1.2.1. Elektrolyte und Dissoziation	19
1.2.2. Elektrochemische Vorgänge an den Elektroden — Elektrodenprozesse.	21
1.3. Grundgesetze	25
1.3.1. COULOMBSches Gesetz	25
1.3.2. OHMSches Gesetz	25
1.3.3. KIRCHHOFFSche Sätze	26
1.3.4. Wechselstromgesetze	27
1.3.5. FARADAYSche Gesetze	28
2. Elektrolytische Leitfähigkeit in Lösungen	31
2.1. Natur und Wanderungsgeschwindigkeit der Ladungsträger	31
2.2. Zusammenhang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit.	32
2.3. Leitfähigkeitsmessungen	35
2.3.1. Methoden zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit	35
2.3.2. Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen	40
2.4. Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten	47
2.4.1. Methoden zur Bestimmung der Überführungszahlen	47
2.4.2. HITTORFSche und wahre Überführungszahlen	55
2.4.3. Ionenbeweglichkeit, Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit	58
2.4.4. Beweglichkeit und Ionenradius	59
2.4.5. Diffusionsgeschwindigkeit von gelösten Elektrolyten	64
2.5. Theorie der elektrolytischen Dissoziation von S. ARRHENIUS	67
2.6. Wechselwirkung Ion—Ion	76
2.6.1. Theorie der interionischen Wechselwirkung von P. DEBYE und W. HÜCKEL	79
2.6.2. Berechnung des Aktivitätskoeffizienten aus der Theorie der interionischen Wechselwirkung	85
2.6.3. Berechnung von osmotischen und Leitfähigkeitskoeffizienten.	90
2.6.4. Hochspannungseffekte und Hochfrequenzeffekte bezüglich der Leitfähigkeit	94
2.6.5. Theorie der Ionenpaarbildung von BJERRUM	96
2.7. Wechselwirkung Ion—Molekül	99
2.7.1. Bestimmung des Dipolmoments und der Polarisierbarkeit von Molekülen und ihre Wechselwirkung mit Ionen	104
2.7.2. Ionensolvatation und Struktur von Elektrolytlösungen	116

2.8.	Anwendung der Leitfähigkeitsmessung in Lösungen (Konduktometrie)	126
2.8.1.	Direkte Konzentrationsbestimmung aus der spezifischen Leitfähigkeit	126
2.8.2.	Leitfähigkeitstitrationen	131
3.	Elektrische Leitfähigkeit flüssiger und fester chemischer Verbindungen	134
3.1.	Leitfähigkeit von Elektrolytschmelzen	135
3.2.	Leitfähigkeit von festen Elektrolyten	138
3.3.	Elektronische Halbleiter	140
4.	Elektrochemische Thermodynamik	147
4.1.	Freie Reaktionsenthalpie und elektromotorische Kraft (EMK), Kettenspannung	147
4.2.	Galvanische Elemente	149
4.3.	Messung von Zellspannungen	153
4.4.	Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie aus Zellspannungen, NERNSTsche Gleichung.	155
4.5.	Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten, Reaktionsentropien und -enthalpien aus Zellspannungen	160
4.6.	Halbelemente, Galvanispannung, Spannungsreihe, elektrochemisches Potential . .	167
4.6.1.	Einzelelektrodenprozesse zwischen gelösten Stoffen	174
4.6.2.	Elektrodenreaktion unter Beteiligung von Gasen	176
4.6.3.	Einzelelektrodenprozesse zwischen Metall (Elektrodenmaterial) und Elektrolyt (Elektroden 1. Art)	180
4.6.4.	Elektroden zweiter Art	184
4.6.5.	Mehrfache Elektroden, Konzentrationsketten	189
4.6.6.	Ketten mit Überführung, Diffusionsgalvanispannung	191
4.7.	Anwendung von Kettenspannungsmessungen (Potentiometrie)	200
4.7.1.	Bestimmung der mittleren Aktivität von Elektrolyten	201
4.7.2.	pH-Messungen, Redoxgleichgewichte, Ionenaustauschgleichgewichte	203
4.7.3.	Potentiometrische Bestimmung von Löslichkeiten, Dissoziations- und Komplexeleichgewichten	217
4.7.4.	Die potentiometrische Titration	230
4.7.5.	Bestimmung von Überführungszahlen aus Kettenspannungen	243
4.8.	Galvanische Elemente für die Elektroenergiegewinnung	245
4.8.1.	Primärbatterien	246
4.8.2.	Sekundärelemente = Akkumulatoren	250
4.8.3.	Brennstoffelemente	255
5.	Elektrochemische Kinetik	261
5.1.	Homogene Kinetik	262
5.1.1.	Langsam verlaufende Ionenreaktionen	265
5.1.2.	Schnell verlaufende Ionenreaktionen	270
5.1.3.	Reaktionen zwischen Ionen und Molekülen	276
5.1.4.	Salzeffekte bei homogenen Ionenreaktionen und Säure-Basenkatalyse	277
5.2.	Kinetik der Elektrodenreaktionen (heterogene Kinetik)	286
5.2.1.	Grundbegriffe	287
5.2.2.	Überspannungsarten	292
5.2.2.1.	Diffusionsüberspannung	292
5.2.2.2.	Reaktionsüberspannung	295
5.2.2.3.	Durchtrittsüberspannung	298
5.2.2.4.	Kristallisationsüberspannung	304
5.2.2.5.	Gesamtüberspannung	305

5.2.3.	Praktisch wichtige Überspannungseffekte	306
5.2.3.1.	Katodische Prozesse	306
5.2.3.2.	Anodische Prozesse	315
5.2.3.3.	Kinetik der Korrosionsprozesse, Passivität der Metalle, Schmelzflußelektrolyse .	318
5.2.4.	Analytische Anwendungen der Elektrodenkinetik	330
5.2.4.1.	Polarographie	332
5.2.4.2.	Amperometrie	339
6.	Elektrokinetik	341
6.1.	Elektrosmose	344
6.2.	Elektrophorese	346
6.3.	DONNAN-Potentiale	348
7.	Anhang	352
7.1.	Tabellen	352
7.2.	Aufgaben	356
7.3.	Lösungen	388
8.	Literatur	420
9.	Namen- und Sachregister	427

Einleitung

Die zufällige Beobachtung L. GALVANIS (1737–1798), daß ein zwischen zwei leitend verbundenen Metalldrähten aufgespannter Froschschenkel in heftige Zuckungen gerät (1791), gab den Anstoß zur Entdeckung der elektrochemischen Stromquellen. A. VOLTA (1745–1827) stellte fest, daß für das Gelingen des Experiments die Verwendung zweier verschiedener Metalle notwendig ist. Er konnte nachweisen, daß in einer Anordnung, die aus zwei verschiedenen in eine Elektrolytlösung tauchenden Metallen besteht (= galvanisches Element), stets ein elektrischer Strom fließt, wenn man die beiden Metalle im „äußeren Stromkreis“ leitend verbindet. Zur Elektrisiermaschine trat damit eine neue Quelle für elektrische Energie.

Nachdem man erkannt hatte, daß sich durch Hintereinanderschalten mehrerer galvanischer Elemente hohe Spannungen erzielen ließen (VOLTASche Säule), konnten durch Anlegen dieser Spannungen an Elektrolytlösungen chemische Umsetzungen erzwungen werden. Eine solche „Elektrolyse“ war die Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff (1800) durch W. NICHOLSON (1753–1815) und A. CARLISLE (1768 bis 1840).

Während noch VOLTA die sich an der Berührungsstelle der beiden Metalle eines galvanischen Elementes ausbildende Kontaktspannung als Ursache für den Stromfluß ansah, konnte H. DAVY (1778–1829) zeigen, daß der elektrische Strom auf die im galvanischen Element ablaufende chemische Reaktion zurückzuführen ist.

Die ersten quantitativen Untersuchungen zur Elektrolyse unternahm M. FARADAY (1791–1867). Seine Arbeiten über den Zusammenhang zwischen der an der Elektrode umgesetzten Stoffmenge und der transportierten elektrischen Ladung führten zum Gesetz der „elektrochemischen Äquivalente“ (1834). FARADAY prägte auch die noch heute in der Elektrochemie üblichen Bezeichnungen wie Elektrolyse, Elektrode, Anode, Katode usw. Die Entwicklung der quantitativen Untersuchung elektrochemischer Probleme wurde durch die POGGENDORFFSche Kompensationsmethode für Spannungsmessungen und die WHEATSTONESche Brückenmethode für Widerstandsmessungen in apparativer Hinsicht und von der theoretischen Seite z. B. durch die Bestimmung des elektrischen Wärmeäquivalents durch J. JOULE (1818–1889) stark gefördert.

Lange Zeit glaubte man, daß die in der Flüssigkeit gelösten chemischen Verbindungen als Moleküle vorliegen, die erst im elektrischen Feld in elektrisch geladene Teilchen aufgespalten werden. Dazu stand jedoch im Widerspruch, daß viele elektrolytische Zersetzungen schon beim Anlegen geringster Spannungen an die Elektroden ablaufen. Untersuchungen von R. CLAUSIUS (1822–1888) sowie die Ergebnisse anderer Forscher führten schließlich S. ARRHENIUS (1859–1927) dazu, seine Theorie der elektrolytischen Dissoziation aufzustellen (1884), für die er später den Nobelpreis erhielt. Durch diese Dissoziationstheorie der Elektrolyte wurde die weitere Entwicklung der Elektrochemie

sehr befruchtet. Sie erlaubte nicht nur eine Deutung der Elektrolyse und des Elektrizitätstransportes in Leitern 2. Klasse, sondern sie ermöglichte auch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Elektrolytlösungen und eine Erklärung der galvanischen Stromerzeugung.

Die Anwendung der ARRHENIUSschen Dissoziationstheorie führte jedoch in vielen Fällen zu widersprüchlichen Schlüssen. Erst als die Wirkung der gegenseitigen elektrostatischen Beeinflussung der Ionen auf das Verhalten von Elektrolytlösungen erkannt und von P. DEBYE (1884—1966) und E. HÜCKEL quantitativ erfaßt werden konnte (1923), war es möglich, die Eigenschaften von Lösungen sog. starker Elektrolyte zu deuten und zu berechnen. Es zeigte sich jedoch sehr bald, daß diese Theorie auf Elektrolytlösungen solcher Konzentrationen, wie sie in der Praxis vorliegen, nicht anwendbar war.

Als Wegbereiter der Elektrochemie in Deutschland kann F. FOERSTER (1866—1931) angesehen werden, der sie als erster als selbständiges Lehrgebiet behandelte. Sein wissenschaftliches Werk auf dem Gebiet der Elektrochemie erstreckt sich von der elektrochemischen Thermodynamik bis zu den verschiedensten Zweigen der elektrochemischen Kinetik. Die größte Leistung für die gesamte Elektrochemie und ihre wissenschaftlich-technische Entwicklung stellt jedoch sein umfassendes Lehrbuch „Elektrochemie wässriger Lösungen“ dar. Sein Werk wurde von seinem Nachfolger E. MÜLLER (1870—1947) fortgesetzt, der sich auch auf den verschiedensten Gebieten der Elektrochemie erfolgreich betätigte. Die Verdienste E. MÜLLERS liegen insbesondere auf dem Gebiet der Lehre: Die von ihm ausgearbeiteten elektrochemischen Grundversuche und ihre Zusammenstellung in seinem „Elektrochemischen Praktikum“ bildeten über Jahrzehnte den Leitfaden für die praktische Ausbildung von Elektrochemikern.

Maßgeblich wurde die Elektrochemie durch die Arbeiten W. NERNSTS (1864—1941) gefördert, der auf allen elektrochemischen Gebieten theoretische, experimentelle und methodische Beiträge lieferte. Die größte Bedeutung jedoch haben seine Arbeiten über die elektromotorischen Kräfte und die Theorie der Potentialbildung an Metallelektroden. Seine theoretischen Vorstellungen führten ihn (1889) zu der nach ihm benannten Gleichung für das Elektrodenpotential, die für die gesamte Elektrochemie von grundlegender Bedeutung ist. Auf ihn geht auch der Vorschlag zurück, das Potential der Standard-Wasserstoffelektrode als Bezugspunkt zu wählen und Null zu setzen, so daß damit auch die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle in der heute vorliegenden Form ihm zu verdanken ist.

Nachdem die Elektrochemie von der thermodynamischen Seite her zu einem gewissen Abschluß gelangt war, wirkte das Eindringen reaktionskinetischer Überlegungen sehr befruchtend auf ihre Entwicklung. Schon Anfang der 30er Jahre führten M. VOLMER (1885—1965) Kristallwachstumsfragen zu den Vorgängen an Elektroden. Dabei entstanden Arbeiten, die der Elektrodenkinetik wichtige Impulse gaben. Als besonders anregend hat sich dabei seine Deutung der Wasserstoffüberspannung erwiesen. In entscheidendem Maße wurde die Bearbeitung des Gebietes der Elektrodenkinetik von K. F. BONHOEFFER (1899—1957) beeinflußt. Nahezu die gesamte moderne Schule der Elektrodenkinetik wird von seinen Schülern getragen. Die mit der Entwicklung der elektronischen Meßtechnik verbesserten Untersuchungsmethoden ermöglichten dabei ein immer tieferes Eindringen in die Kinetik der Reaktionen an Elektrodenoberflächen. Dieses Gebiet ist in den letzten Jahren durch A. N. FRUMKIN in der UdSSR, durch J. O'M. BOCKRIS, P. DELAHAY in den USA, durch K. J. VETTER in der BRD und

andere bedeutende Forscher intensiv gefördert worden. Dabei sind hinsichtlich der Elektrodenprozesse, an denen das Elektrodenmaterial nicht unmittelbar teilnimmt, wichtige und gesicherte Erkenntnisse erzielt worden. Hingegen ist die Aussagekraft in bezug auf Vorgänge, bei denen die Elektrodenoberfläche selbst in nicht kontrollierbarer Weise verändert wird, stark eingeschränkt, so daß sich viele Schlußfolgerungen und theoretische Betrachtungen nicht als tragfähig erwiesen haben. Immerhin zeugt die fast unübersehbare Fülle wissenschaftlicher Arbeiten auf diesem Gebiet von dem steigenden Interesse an der Bearbeitung elektrochemischer Probleme, da von deren Klärung die Lösung wichtiger Fragen, wie der Korrosion, der Energiespeicherung und -gewinnung, der automatisierten Analysenmeßtechnik, der Wasseraufbereitung u. a. m. abhängt.

Symbolverzeichnis

a	Aktivität
a_{\pm}	mittlere Aktivität eines Elektrolyten
a	Minimalabstand zweier Ionen
A	Arbeit
A_C	Stromausbeute
A_E	Energieausbeute
c	Litermolarität
c_0	Konzentration an der Oberfläche
C	Kapazität
C_d	differentielle Doppelschichtkapazität
C_i	integrale Doppelschichtkapazität
C_{starr}	Kapazität der starren Doppelschicht
C_{diff}	Kapazität der diffusen Doppelschicht
C_F	FARADAY-Kapazität
C_p, C_v	Molwärme
\mathcal{C}	Widerstandskapazität
d	Radius des Stoßkomplexes
D	Diffusionskoeffizient
D	Dissoziationsenergie
e	elektrische Ladung
e_0	Elementarladung
E_A	Aktivierungsenergie
E	Elektronenaffinität
E	Energie
E	Elektromotorische Kraft
E^0	Standard-EMK
E	Extinktion
ϵ	elektrische Feldstärke
f	Fläche
f_0	osmotischer Koeffizient
f_{λ}	Leitfähigkeitskoeffizient
f	Aktivitätskoeffizient
f_{\pm}	mittlerer Aktivitätskoeffizient
$f(x)$	rationeller Aktivitätskoeffizient
$f_{(m)}, f_{(c)}$	praktische Aktivitätskoeffizienten
F	FARADAYSche Konstante
F_N	NERNST-Faktor
F	freie molare Energie
G	freie molare Enthalpie
\bar{G}	partielle molare freie Enthalpie

G^E	freie Überschubenthalpie
G^S	freie molare Solvatationsenthalpie
$G_{\pm}^{\cdot 1)}$	freie molare Aktivierungsenthalpie
h	Hydrolysengrad
H	molare Enthalpie
\bar{H}	partielle molare Enthalpie
H_i	Hydratationszahl
H^S	molare Solvatationsenthalpie
$H_{\pm}^{\cdot 1)}$	molare Aktivierungsenthalpie
i	VAN'T HOFF'scher Faktor
i	Stromdichte
i_0	Austauschstromdichte
I	Stromstärke
J	Ionisationsenergie
$J_{(c)}, J_{(m)}$	Ionenstärke
J_i	Teilchenstrom
k	BOLTZMANN-Konstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k_r	Geschwindigkeitskonstante einer katalysierten Reaktion
K	Gleichgewichtskonstante
K_L	Löslichkeitskonstante
K_A	Aziditätskonstante
K_B	Basizitätskonstante
K_a	thermodynamische Dissoziationskonstante
K_D	klassische Dissoziationskonstante
K_H	Hydrolysenkonstante
K_K	Stabilitätskonstante von Komplexen
K_W	Ionenprodukt des Wassers
\mathfrak{K}	Kraft
l	Länge
l_i	Ionenbeweglichkeit
$l_{i\infty}$	Ionenbeweglichkeit bei unendlicher Verdünnung
L	Induktivität
L	Löslichkeitsprodukt
L_{ij}	phänomenologischer Koeffizient
m	Masse
m	Kilogrammolarität (Molalität)
M	Molmasse
n_i	Molzahl
n_e	elektrochemische Wertigkeit
N_i	Anzahl der Teilchen i pro cm^3
N_0	AVOGADROSche Zahl
p	Druck
p	Polarisationsspannung
p	Pufferindex
p_W	Pufferwert
pH	konventioneller pH-Wert

¹⁾ Im Symbolverzeichnis vom Band 1 sind die thermodynamischen Aktivierungsgrößen mit G^* , H^* , S^* bezeichnet worden; im Text wurden aber die hier angegebenen Symbole G_{\pm} , H_{\pm} , S_{\pm} verwendet.

$p a_H$	$\equiv -\lg a_H$: negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität
$p K_a$	$\equiv -\lg K_a$: negativer dekadischer Logarithmus der thermodynamischen Dissoziationskonstanten
$p K_w$	$\equiv -\lg K_w$: negativer dekadischer Logarithmus des Ionenproduktes des Wassers
p_K	Kapillardruck
P	Molpolarisation
q	Querschnitt
Q	Ladungsmenge
Q	molare Wärmemenge
Q_{sg}	Sublimationswärme
\bar{Q}^0	erste Lösungswärme
Q^t	Überführungswärme
r	Abstand
R	Widerstand
R_{IV}	Reaktionswiderstand
R_W	Radius einer Ionenwolke
R	Gaskonstante
R_D	Durchtrittswiderstand
s	Frequenzfaktor
s_k	Sedimentationskonstante
S	molare Entropie
\bar{S}	partielle molare Entropie
S^s	molare Solvatationsentropie
$S_{\pm}^1)$	molare Aktivierungsentropie
t	Zeit
t_i	Überföhrungszahl des Ions i
T	absolute Temperatur
u_i	Wanderungsgeschwindigkeit des Ions i
U	Spannung, Zellspannung
U^0	Standard-Zellspannung
U_{KI}	Klemmenspannung
U	molare innere Energie
U_G	Gitterenergie
v, V	Volumen
v	Geschwindigkeit
w	Reibungswiderstand
w	Wasserüberföhrung
W	Wahrscheinlichkeit
W_p	$\equiv -W_p$ Reaktionsenthalpie, Wärmetönung
x_i	Molenbruch
X_i	verallgemeinerte Kraft
Y	Leitwert
Z	Impedanz
z_i	Ladungszahl des Ions i ($z_i > 0$ für Kationen, $z_i < 0$ für Anionen)
α	Durchtrittsfaktor
α	Dissoziationsgrad
α	Polarisierbarkeit
α	reales Potential
δ_P	Dicke der PRANDTL'schen Strömungsschicht

¹⁾ s. Fußnote S. 13

δ_N	Dicke der NERNSTschen Diffusionsschicht
ϑ	Celsiustemperatur
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Influenzkonstante
ϵ_A	molarer Extinktionskoeffizient
ϵ	Elektrodenpotential, Galvanispannung
ϵ^0	Standardpotential
ϵ_{Gl}	Gleichgewichts-Elektrodenpotential
ϵ_d	Diffusionspotential
ζ	elektrokinetisches Potential
η	Viskosität
η	Wirkungsgrad
η	Überspannung
η_d	Diffusionsüberspannung
η_D	Durchtrittsüberspannung
η_K	Kristallisationsüberspannung
η_r	Reaktionsüberspannung
κ	spezifische Leitfähigkeit
λ	Äquivalentleitfähigkeit
λ_∞	Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
λ_m	molare Leitfähigkeit
μ	Dipolmoment
μ	chemisches Potential
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential
μ^0	chemisches Standardpotential
ν	Frequenz
ν_i	stöchiometrische Äquivalenzzahl
π	osmotischer Druck
ρ	Dichte
ρ	Raumladungsdichte
σ	spezifischer Widerstand
σ	Grenzflächenspannung
τ	Relaxationszeit
τ	Verweilzeit
φ	Phasenwinkel
φ	Verdünnung
φ	inneres elektrisches Potential einer Phase (Galvanipotential)
$\Delta\varphi$	Galvanispannung
χ	elektrisches Oberflächenpotential einer Phase
ψ	äußeres elektrisches Potential einer Phase (VOLTA-Potential)
ω	Kreisfrequenz

1. Grundbegriffe: Größen und Gesetze der Elektrizitätslehre

1.1. Elektrische Größen und Einheiten

Beim Rechnen auf dem Gebiet der Elektrizitätslehre kann man mit den drei in der Mechanik definierten Grundgrößen — Masse, Länge und Zeit — nicht auskommen, sondern muß noch eine vierte Grundgröße einführen. Das ist der Ausdruck dafür, daß sich die elektrischen Erscheinungen nicht auf mechanische zurückführen lassen. Als vierte Grundgröße dient die elektrische Stromstärke. Die *Einheit der elektrischen Stromstärke* wird nach dem heute gültigen Internationalen Einheitensystem (SI) [1.1] mit Hilfe der Kraftwirkung definiert, die zwei stromdurchflossene Leiter aufeinander ausüben:

Ein Ampere (A) ist die Stärke eines zeitlich unveränderlichen elektrischen Stromes durch zwei geradlinige, parallele, unendlich lange Leiter der relativen Permeabilität 1 und von vernachlässigbarem Querschnitt, die einen Abstand von 1 Meter haben und zwischen denen die durch den Strom elektrodynamisch hervorgerufene Kraft im leeren Raum je 1 Meter Länge der Doppelleitung $2 \cdot 10^{-7}$ N beträgt.

Durch diese Definition wird das „internationale Ampere“ abgelöst, das auf der elektrolytischen Abscheidung einer Silbermenge von 0,001 118 g pro Sekunde beruhte.

Die übrigen in der Elektrizitätslehre gebräuchlichen Größen ergeben sich nun als abgeleitete Größen; ihre Einheiten lassen sich auf die drei mechanischen Grundeinheiten (kg, m, s) und auf die Stromstärkeeinheit (A) zurückführen. So gilt beispielsweise für 1 Volt als *Einheit der elektrischen Spannung*:

Das Volt ist die elektrische Spannung zwischen zwei Punkten eines homogenen und gleichmäßig temperierten metallischen Leiters, in dem bei einem zeitlich unveränderlichen Strom der Stärke 1 Ampere zwischen den beiden Punkten eine Leistung von 1 Watt umgesetzt wird.

Es gilt also die Beziehung

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{W}}{\text{A}} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{A} \cdot \text{s}^3}, \quad (1.1)$$

durch die das Volt auf die vier Grundeinheiten zurückgeführt wird¹⁾. *Tabelle 1.1* gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten elektrischen Größen, ihrer Symbole und Einheiten sowie die Zurückführung der Einheiten auf die Grundeinheiten. Auf die physikalische Bedeutung der einzelnen Größen wird bei der Besprechung der Gesetzmäßigkeiten eingegangen, in denen sie eine Rolle spielen.

¹⁾ Im „System Internationaler Einheiten“ ist die EMK eines WESTON-Normalelementes auf 1,0183 „internationale Volt“ = 1,086 V bei 20°C festgelegt (s. S. 155 u. Anhang, Tab. 1).

Tabelle 1.1

Zusammenstellung der wichtigsten elektrischen Größen und ihrer Einheiten

Größe	Symbol	Einheit	Definition der Einheit
Stromstärke	I	A (Ampere)	siehe Text
Spannung	U	V (Volt)	$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{W}}{\text{A}} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{A} \cdot \text{s}^3}$
Widerstand	R	Ω (Ohm)	$1 \Omega = 1 \frac{\text{V}}{\text{A}} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{A}^2 \cdot \text{s}^3}$
Leitwert	Y	S (Siemens)	$1 \text{ S} = 1 \frac{\text{A}}{\text{V}} = 1 \frac{\text{A}^2 \cdot \text{s}^3}{\text{kg} \cdot \text{m}^2}$
spezif. Widerstand	σ	Ωm^*	$1 \Omega \text{m} = 1 \frac{\text{V} \cdot \text{m}}{\text{A}} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^3}{\text{A}^2 \cdot \text{s}^3}$
spezif. Leitfähigkeit	κ	S/m*	$1 \frac{\text{S}}{\text{m}} = 1 \frac{\text{A}}{\text{V} \cdot \text{m}} = 1 \frac{\text{A}^2 \cdot \text{s}^3}{\text{kg} \cdot \text{m}^3}$
Ladung	Q	C (Coulomb)	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$
elektrische Feldstärke	ϵ	V/m	$1 \frac{\text{V}}{\text{m}} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{A} \cdot \text{s}^3}$
Kapazität	C	F (Farad)	$1 \text{ F} = 1 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V}} = 1 \frac{\text{A}^2 \cdot \text{s}^4}{\text{kg} \cdot \text{m}^2}$
Induktivität	L	H (Henry)	$1 \text{ H} = 1 \frac{\text{Vs}}{\text{A}} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{A}^2 \cdot \text{s}^2}$

*) In der Elektrochemie wird im allgemeinen die hundertmal kleinere Einheit $\Omega \cdot \text{cm}$ bzw. die hundertmal größere $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ verwendet.

Da bei elektrochemischen Messungen oft mit sinusförmigem Wechselstrom gearbeitet wird, sollen noch einige in der Wechselstromtechnik gebräuchliche Begriffe erläutert werden [1.2], [1.3]. Als zweckmäßig zur mathematischen Behandlung von Wechselstromkreisen hat sich die Einführung der komplexen Rechnung erwiesen. Werden Stromstärke und Spannung als komplexe Größen \mathfrak{J} und \mathfrak{U} aufgefaßt, dann sind sie durch je zwei Zahlen charakterisiert (Betrag und Phase oder Realteil und Imaginärteil).

Mit Hilfe der so definierten Größen lassen sich nun ebenfalls komplexe Werte des Widerstandes \mathfrak{R} , des Leitwertes \mathfrak{Y} und der Leistung \mathfrak{P} einführen, wie das in *Tab. 1.2* (obere Zeile) dargestellt ist. Durch Benutzung der komplexen Rechnung lassen sich diese Gesetze, die zunächst nur für OHMSche Widerstände gelten, auf beliebig komplizierte Netzwerke erweitern, die aus Widerständen, Induktivitäten und Kapazitäten bestehen [1.2]. Dabei ist jedoch zu beachten, daß zwischen den OHMSchen Widerständen R einerseits und den Kapazitäten C und Induktivitäten L andererseits ein prinzipieller Unterschied besteht. Bei einem OHMSchen Widerstand sind Wechselstrom und Wechselspannung stets „in Phase“ (Phasenverschiebung Null). Das führt dazu, daß der OHMSche Widerstand der Spannungsquelle ständig Energie entzieht und diese irreversibel in Wärme umwandelt. Man spricht deshalb von einem *Wirkelement* (*Wirkwiderstand*, *Wirkleitwert*) und nennt die in der Zeiteinheit umgesetzte Energiemenge

Wirkleistung. Bei Kapazitäten und Induktivitäten dagegen besteht zwischen Strom und Spannung eine Phasenverschiebung von $\pi/2$. In der einen Halbperiode des Wechselstroms entziehen diese Schaltelemente der Spannungsquelle Energie und speichern sie in Form von elektrischer bzw. magnetischer Feldenergie. In der anderen Halbperiode wird die Feldenergie wieder abgebaut und der Spannungsquelle vollständig zurückgegeben. Im zeitlichen Mittel über eine Periode verbrauchen diese Schaltelemente also keine Energie, weshalb man von *Blindelementen* (*Blindwiderstand*, *Blindleitwert*) und von *Blindleistung* spricht. In der komplexen Schreibweise entspricht dem Blindanteil der Imaginärteil der komplexen Zahlen und dem Wirkanteil der Realteil. Der Betrag der komplexen Zahl wird als *Scheingröße* bezeichnet (*Scheinwiderstand*, *Scheinleitwert*, *Scheinleistung*). *Tabelle 1.2* gibt einen Überblick über diese Bezeichnungsweise.

Tabelle 1.2.

Übersicht zur Bestimmung der komplexen Werte von Widerstand, Leitwert und Leistung in einem Wechselstromkreis

	$\Re \equiv \frac{u}{\Im}$	$\mathcal{Y} \equiv \frac{\Im}{u}$	$\mathcal{P} \equiv u \cdot \Im^*$
komplexe Größe	komplexer Widerstand (Impedanz)	komplexer Leitwert (Admittanz)	komplexe Leistung
Betrag	Scheinwiderstand	Scheinleitwert	Scheinleistung
Realteil	Wirkwiderstand (Resistanz)	Wirkleitwert (Konduktanz)	Wirkleistung
Imaginärteil	Blindwiderstand (Reaktanz)	Blindleitwert (Suszeptanz)	Blindleistung

\Im^* = konjugiert komplexe Größe zu \Im

1.2. Elektrochemische Grundbegriffe

1.2.1. Elektrolyte und Dissoziation

Der Transport des elektrischen Stromes kann einmal mittels Elektronen und zum anderen mittels elektrisch geladener Materieteilchen, sogenannter *Ionen*, erfolgen. Im ersten Falle sprechen wir von Leitern 1. Klasse oder metallischen Leitern, weil die wichtigsten Vertreter dieser Art von Stromleitung die Metalle, die intermetallischen Verbindungen und die Legierungen sind; im zweiten Falle von Leitern 2. Klasse oder Ionenleitern. Stoffe, in denen der Stromtransport durch Ionen erfolgt, werden als *Elektrolyte* bezeichnet. Sie können sich dabei im festen, geschmolzenen oder gelösten Zustand befinden. Nach ihrem Bindungszustand in der reinen Phase werden die Elektrolyte in *echte Elektrolyte* und *potentielle Elektrolyte* unterteilt.

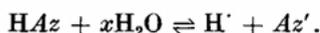
Echte Elektrolyte liegen bereits in reinem Zustand in Form von Ionen vor und bilden als feste Körper Ionengitter. Hierzu gehören praktisch alle Salze, wenn man von einigen Ausnahmen wie HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, FeF_3 oder $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ absieht, bei denen der kovalente Bindungsanteil sehr groß ist.

Potentielle Elektrolyte liegen als reine Phase nicht ionogen vor und leiten den elektrischen Strom nur im gelösten Zustand, da die Bildung der Ionen erst durch Reaktion mit dem Lösungsmittel erfolgt. Ihr Bindungszustand erstreckt sich in reiner Phase von der semipolaren bis zur homöopolaren Bindung mit hohem Dipolmoment. Zu ihnen gehören fast alle sogenannten schwachen Elektrolyte und viele starke Säuren.

In einem polaren Lösungsmittel gelöst, liegt der Elektrolyt teilweise oder vollständig in Form voneinander getrennter Ionen mit positiver und negativer Ladung vor. Die Bildung frei beweglicher Ionen unter dem Einfluß eines Lösungsmittels bezeichnet man als *elektrolytische Dissoziation*. Nach ihrem Dissoziationsverhalten unterscheidet man *starke* und *schwache Elektrolyte*.

Starke Elektrolyte sind in Lösung praktisch vollständig dissoziiert. Zu ihnen gehören alle echten Elektrolyte und viele potentielle Elektrolyte, die, wie z. B. HCl, in wäßriger Lösung nahezu vollständig dissoziieren (alle starken Säuren und Basen). Wie später noch gezeigt werden wird, ist in sehr konzentrierten Lösungen auch die Dissoziation der starken Elektrolyte unvollständig.

Schwache Elektrolyte sind in Lösung nur wenig dissoziiert. So liegt das Dissoziationsgleichgewicht z. B. der Essigsäure weitgehend auf der Seite der undissoziierten Moleküle HAz:



Schwache Elektrolyte sind vor allem die schwachen – vorwiegend organischen – Säuren und Basen sowie einige wenige Salze (*s. o.*).

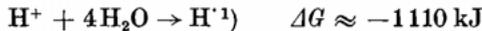
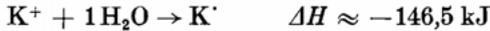
Das Dissoziationsverhalten eines Elektrolyten hängt außer von ihm selbst auch vom Lösungsmittel ab. So dissoziiert z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ – ein echter Elektrolyt – in wäßriger Lösung nahezu vollständig und stellt hier einen starken Elektrolyten dar. In Benzen gelöst, bildet dieses Salz jedoch sog. *Ionenpaare* und zerfällt praktisch nicht in selbständige Ionen. Wie noch gezeigt werden wird, erfolgt auch in konzentrierten wäßrigen Lösungen echter Elektrolyte auf Grund interionischer Wechselwirkung Ionenpaarbildung.

Diese Ionenpaare können ungeladen (Elektrolytmolekül dissoziiert nicht und wird als Ganzes solvatisiert bzw. hydratisiert) oder geladen sein (Molekül eines ternären oder quartären Elektrolyten dissoziiert unvollständig, z. B. AlCl_2^+ oder AlCl^-). Da potentielle Elektrolyte nur im dissoziierten Zustand ionogen vorliegen, bezeichnet man deren undissoziierte Moleküle nicht als Ionenpaare, sondern spricht von unvollständiger Dissoziation. Allgemein kann man sagen, daß der *Dissoziationsgrad* α , der zum Ausdruck bringt, welcher Bruchteil der ursprünglichen Moleküle in Ionen zerfallen ist, mit abnehmendem polaren Charakter des Lösungsmittels und zunehmender Elektrolytkonzentration geringer wird.

Wie schon angedeutet wurde, sind die Ionen in Lösung mehr oder weniger stark solvatisiert. Unter *Solvatation* versteht man die Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an gelöste Stoffe (Ionen, Ionenpaare, Moleküle, Kolloide). Die entstandenen Produkte heißen *Solvate*. Von *Hydratation* bzw. *Hydraten* spricht man, wenn als Lösungsmittel Wasser fungiert. Wesentlich für die Solvatationsfähigkeit eines Lösungsmittels ist das Dipolmoment seiner Moleküle, weil die Solvatation meistens eine Folge von Ion-Dipolwechselwirkungen (bei Ionen) bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (bei Molekülen und Kolloiden) ist. Dabei können durch das starke elektrische Feld des Ions in

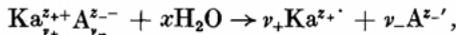
den Lösungsmittelmolekülen Dipolmomente induziert werden und kovalente Bindungsanteile zwischen Lösungsmittelmolekül und Ion eine Rolle spielen.

Da der Hydratationsvorgang meist mit einer beträchtlichen Abnahme der Enthalpie bzw. freien Enthalpie verbunden ist, z. B.:



unterscheidet sich der Zustand des hydratisierten Ions stark von dem der „nackten“ Ionen. Zur Unterscheidung gibt man bei unhydratisierten Ionen die Anzahl der abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen und damit den positiven bzw. negativen Ladungsüberschuß durch die entsprechende Zahl und ein + bzw. - Zeichen, bei hydratisierten Ionen durch die entsprechende Zahl und einen Punkt bzw. ein Komma rechts oberhalb des Symbols an.

Wenn ein Elektrolyt der allgemeinen Zusammensetzung $\text{K}a_{v_+}^{z_+}A_{v_-}^{z_-}$ in wäßriger Lösung in seine Ionen zerfällt²⁾:



so gilt wegen der Elektroneutralitätsbeziehung

$$v_+ \cdot z_+ = v_- \cdot |z_-| = n_e$$

n_e ist die *elektrochemische Wertigkeit*³⁾.

In diesem Zusammenhang soll an einigen Beispielen noch auf die Benennung der Elektrolyte nach Zahl und Ladung der Ionen hingewiesen werden:

Beispiel:

NaCl	binär	1 – 1wertig	uni – univalent
BaCl ₂	ternär	2 – 1wertig	bi – univalent
AlCl ₃	quartär	3 – 1wertig	tri – univalent
CuSO ₄	binär	2 – 2wertig	bi – bivalent
K ₂ SO ₄	ternär	1 – 2wertig	uni – bivalent
usw.			

1.2.2. Elektrochemische Vorgänge an den Elektroden – Elektrodenprozesse

Wird ein Elektrolyt, der sich im gelösten oder geschmolzenen Zustand befindet, vom elektrischen Strom durchflossen, so findet eine Zersetzung des Elektrolyten statt. Dieser Prozeß wird als *Elektrolyse* bezeichnet. Es handelt sich dabei um Reduktions-Oxydations-Vorgänge, die sich an den *Elektroden*, die mit einer Gleichspannungsquelle

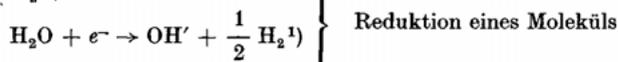
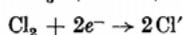
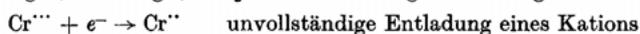
¹⁾ Beim Beschuß von Wasserdampf mit Protonen entstehen H_3O_4^+ -Ionen, wie massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte.

²⁾ $\text{K}a$ sei ein beliebiges Kation; die Ladungszahl wird im allgemeinen durch die Zahl der + oder - bzw. · oder · bezeichnet: Al^{+++} bzw. $\text{Al}^{\cdot\cdot}$ oder $\text{SO}_4^{\cdot\cdot}$ bzw. $\text{SO}_4^{\cdot\cdot}$.

³⁾ n_e hat die Dimension $\text{Val} \cdot \text{mol}^{-1}$ (s. S. 33), wenn die Zahl der umgesetzten Äquivalente betrachtet wird. Ein Äquivalent entspricht einem Mol positiver oder negativer Elementarladungen.

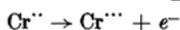
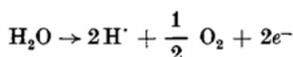
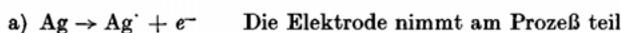
verbunden sind und in die Lösung bzw. Schmelze eintauchen, abspielen. Allgemein bezeichnet man den Teil eines metallischen Leiters, der der Zuführung des elektrischen Stromes in eine Flüssigkeit, ein Gas, ein Vakuum oder auf einen Festkörper dient, als Elektrode. Im elektrochemischen Sinn versteht man unter einer Elektrode ein System, das aus mehreren hintereinander geschalteten leitenden Phasen besteht, wobei die eine Endphase ein Elektronenleiter, die andere ein Elektrolyt ist. Beim Elektrolyseprozeß ist die negative Elektrode die *Katode* und die positive Elektrode die *Anode*. Unter dem Einfluß des zwischen Anode und Katode herrschenden Potentialgefälles wandern die positiv geladenen *Kationen* zur Katode und werden dort teilweise oder vollständig entladen, d. h. an der Katode findet der Reduktionsvorgang statt. Durch katodische Reduktion können auch neutrale Moleküle, die durch Diffusion an die Katode gelangen, negativ aufgeladen werden.

Beispiele für katodische Prozesse



An der Anode finden unter Elektronenabgabe des Elektrolyten die Oxydationsvorgänge statt. Dabei kann sich die Anode entweder direkt am Oxydationsprozeß beteiligen, indem ihre Metallatome zu Kationen oxydiert werden (in diesem Fall sprechen wir von einer *löslichen Elektrode*), oder sie fungiert lediglich als Elektronenacceptor, indem an ihr die zugewanderten *Anionen* (negativ geladene Ionen), neutrale Moleküle oder positive Ionen niedriger Oxydationszahl oxydiert werden (sog. *unangreifbare Elektrode*).

Beispiele für Anodenprozesse



Typische unangreifbare Elektroden sind z. B. Graphit und Platin.

Bei den meisten Elektrolyseverfahren werden Anoden- und Katodenraum durch ein *Diaphragma* getrennt. Das Diaphragma ist eine poröse Membran aus möglichst unangreifbarem Material (z. B. Ton, Polyethen), das die Vermischung von Anolyt und Katolyt verhindern soll. Neuerdings werden dafür auch Ionenaustauschermembranen

1) Eine katodische Reduktion des Wassers erfolgt z. B. bei der Elektrolyse von reinem Wasser. In diesem Fall werden keine H^+ entladen, sondern H_2O wird reduziert, da die Eigendissoziation des Wassers nach $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ zu langsam verläuft.

2) Diese Reaktion entspricht nicht dem Mechanismus, mit dem der Elektrodenprozeß abläuft, sondern stellt die Bruttoreaktion dar.

verwendet, die den Durchgang (Permeation) von Kationen oder Anionen spezifisch verhindern. Die Elektrolytlösung im Bereich der Katode bezeichnet man als *Katolyt* (Abkürzung für katodischer Elektrolyt), die im Bereich der Anode als *Anolyt* (Abkürzung für anodischer Elektrolyt).

Damit die Elektrolyse ablaufen kann, ist eine Mindestspannung, die *Zersetzungsspannung*, erforderlich. Als Maß für den Verlauf von Elektrolysen ist die *Stromdichte* $i = I/F$ (F = Anoden- bzw. Katodenfläche) in A/cm^2 besser geeignet als die Gesamtstromstärke I , da sie einen direkten Vergleich zwischen Elektrolysen mit verschiedenen großen Elektroden ermöglicht. Sie bestimmt im wesentlichen die Abscheideform und evtl. auch die Zusammensetzung der Elektrolyseprodukte. Für den Elektrolyten interessiert die *Stromkonzentration*, das ist die Stromstärke je Volumeneinheit des Elektrolyten I/v in A/cm^3 . Mit ihrer Hilfe kann man z. B. die zeitliche Änderung der Zusammensetzung der Elektrolytlösung berechnen. Die Abweichungen der wirklich umgesetzten Menge (m) von der theoretisch nach dem FARADAYSchen Gesetz (vgl. Kap. 1.3.5.) geforderten Menge ($m_{\text{theor.}}$) bei einem bestimmten Elektrodenvorgang werden durch die *Stromausbeute* beschrieben.

$$\frac{m}{m_{\text{theor.}}} \cdot 100\% = \text{prozentuale Stromausbeute.}$$

Die Stromausbeute von Elektrodenprozessen läßt sich mit Hilfe eines Coulometers bestimmen. Wird in einem Coulometer die Masse m_{coul} eines Stoffes mit der Äquivalentmasse \check{A}_{coul} abgeschieden, während m_x Gramm eines Stoffes mit der Äquivalentmasse \check{A}_x durch den interessierenden Elektrodenprozeß umgesetzt wurden, so ergibt sich die (auf Coulomb bezogene) Stromausbeute an diesem Stoff zu:

$$A_c = \frac{m_x \cdot \check{A}_{\text{coul}}}{\check{A}_x \cdot m_{\text{coul}}} \cdot 100\%.$$

Unter der *Energieausbeute* A_E versteht man das Verhältnis von theoretisch erforderlicher Spannung ($U_{\text{theor.}}$) multipliziert mit der nach dem FARADAYSchen Gesetz (vgl. Kap. 1.3.5.) zur Umsetzung einer bestimmten Masse des Stoffes benötigten Ladungsmenge ($Q_{\text{theor.}}$), dividiert durch das Produkt aus tatsächlich angewandter Spannung U und Ladungsmenge Q

$$\frac{Q_{\text{theor.}} \cdot U_{\text{theor.}}}{U \cdot Q} \cdot 100\% = \frac{U_{\text{theor.}} \cdot m}{U \cdot m_{\text{theor.}}} \cdot 100\% = A_E.$$

Die theoretisch notwendige Spannung ist die im reversiblen Gleichgewicht gemessene bzw. aus der thermodynamischen Beziehung $U = -\Delta G/zF$ berechnete Zellspannung. Meist wird jedoch — nicht ganz korrekt — die Zersetzungsspannung des Elektrolyten als $U_{\text{theor.}}$ verwendet (s. S. 148).

Die bei der Elektrolyse durch den elektrischen Strom erzwungenen chemischen Reaktionen können in umgekehrter Richtung freiwillig unter Stromabgabe ablaufen. Man bezeichnet Anordnungen, die die Energie spontan ablaufender chemischer Prozesse zur Stromlieferung ausnutzen, als *galvanische Elemente*, *galvanische Zellen* oder *galvanische Ketten*.

Während bei der Elektrolyse der katodische Prozeß an der negativen Elektrode und der anodische Prozeß an der positiven Elektrode ablaufen, ist im galvanischen Element

die Elektrode, an der die katodische Reaktion abläuft, positiv und die, an der die anodische Reaktion abläuft, negativ (Abb. 1.1).

Wichtigste Kenngröße eines galvanischen Elements ist die *elektromotorische Kraft* oder EMK.

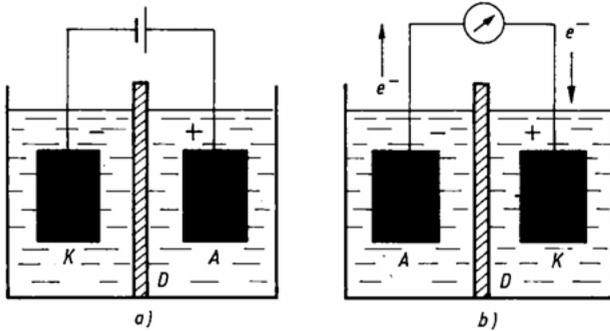


Abb. 1.1: a) Elektrolysezelle

b) Galvanische Zelle

K = Katode = negative Elektrode
 A = Anode = positive Elektrode
 D = Diaphragma

K = Katode = positive Elektrode z. B. Cu in CuSO_4
 A = Anode = negative Elektrode, z. B. Zn in ZnSO_4
 D = Diaphragma

Die EMK ist definiert als Quotient aus der Änderung der freien Enthalpie ΔG für die betreffende Reaktion und dem Produkt aus FARADAY-Konstante F und Zahl der ausgetauschten Elektronen z

$$E = \frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (1.2)$$

Je nachdem, ob eine Reaktion freiwillig ($\Delta G < 0$) oder unfreiwillig ($\Delta G > 0$) verläuft, ist die EMK negativ oder positiv. Es handelt sich bei der EMK nicht um eine Kraft im herkömmlichen Sinne, sondern um eine Spannung. Eine Spannung kann man jedoch nur für einen freiwillig verlaufenden Prozeß messen. Dieser Tatsache wird durch die Einführung der Begriffe *Ketten- oder Zellspannung* U Rechnung getragen. Zwischen EMK und Kettenspannung besteht die Beziehung

$$U = -E \quad (1.3)$$

weshalb die Kettenspannung für eine freiwillig verlaufende Reaktion immer positiv ist.

Die EMK bzw. Zellspannung ist gleich der Differenz der *Elektrodenpotentiale*:

$$E = \varepsilon_A - \varepsilon_K, \quad (1.4)$$

wobei ε_A das Elektrodenpotential der Anode, z. B. Zn/ZnSO_4 , und ε_K das Elektrodenpotential der Katode, z. B. Cu/CuSO_4 , bedeuten.

Das Elektrodenpotential, das mit der Bezeichnung *Galvanispannung* identisch ist, ist die Potentialdifferenz zwischen den Endphasen einer Elektrode (Metall/Elektrolyt). Elektrodenpotentiale sind einzeln nicht meßbar, so daß alle Zahlenwerte die EMK zwischen dem betreffenden Elektrodenpotential und einem Bezugspotential (z. B. Standardwasserstoffelektrode, *vgl. Kap. 4.*) darstellen.

1.3. Grundgesetze

Die Gesamtheit der elektromagnetischen Erscheinungen wird durch das *Maxwellsche Gleichungssystem* [1.4] vollständig beschrieben. Vielfach liegen so spezielle Verhältnisse vor (Beschränkung auf punktförmige Ladungen und stromdurchflossene Leiter), daß die sehr allgemeinen MAXWELLSchen Gleichungen durch speziellere Beziehungen ersetzt werden können. Die wichtigsten von ihnen sollen hier besprochen werden.

1.3.1. Coulombsches Gesetz

Besitzen zwei punktförmige Ladungen Q_1 und Q_2 im Vakuum den Abstand r voneinander, so beeinflussen sie sich gegenseitig mit einer Kraft \mathfrak{R} , die sich aus der Beziehung

$$\mathfrak{R} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2} \quad (1.5)$$

ergibt. Gleichung (1.5) wird als *Coulombsches Gesetz* bezeichnet. Die Kraft ist anziehend, wenn die beiden Ladungen verschiedenes Vorzeichen haben; sie ist abstoßend, wenn die beiden Ladungen gleiches Vorzeichen haben. ϵ_0 hat den Zahlenwert $8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{V} \cdot \text{m}}$ und wird als *Influenzkonstante* bezeichnet.

Setzt man den Proportionalitätsfaktor $4\pi\epsilon_0$ gleich 1, läßt sich die Ladung als abgeleitete Größe auf eine Kraft und eine Länge zurückführen. Die Ladungseinheit Q' im elektrostatischen CGS-System ist die Ladung, die auf eine gleichgroße zweite Ladung die Kraft von 1 dyn ausübt (1 dyn = 10^{-5} N), wenn sich beide Ladungen im Abstand von 1 cm im Vakuum gegenüberstehen:

$$1(Q') = 1 \sqrt{\text{dyn} \cdot \text{cm}^2} = 1 \text{ cm}^{3/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Die Umrechnungsfaktoren zwischen den elektrostatischen und gesetzlichen SI-Einheiten sind im Anhang (Tab. 6) angeführt. Man kann die in diesem Buch vorkommenden Gleichungen in die vor allen Dingen in der älteren Literatur übliche Form für elektrostatische Größen und Einheiten überführen, indem ϵ_0 durch $1/4\text{II}$ ersetzt wird.

1.3.2. Ohmsches Gesetz

Für viele elektrische Leiter sind Stromstärke I und angelegte Spannung U einander proportional. Der Proportionalitätsfaktor R wird als *Ohmscher Widerstand* bezeichnet. Die Beziehung

$$U = R \cdot I \quad (1.6)$$

heißt *Ohmsches Gesetz*.

Der OHMSche Widerstand eines Leiters ist proportional zur Länge l und umgekehrt proportional zum Querschnitt q dieses Leiters. Weiterhin hängt er von der Art des Materials ab, aus dem der Widerstand besteht. In der Gleichung

$$R = \sigma \frac{l}{q} \quad (1.7)$$

ist der *spezifische Widerstand* σ eine Materialkonstante. Die Verbindung zur *Leitfähigkeit* (auch Leitwert) Y und zur *spezifischen Leitfähigkeit* κ wird durch die Beziehungen

$$Y = \frac{1}{R} \quad \kappa = \frac{1}{\sigma} \quad (1.8)$$

hergestellt.

1.3.3. Kirchhoffsche Sätze

1. Kirchhoffscher Satz (Knotenpunktsatz):

Die Summe der Zweigströme, die in einem Knotenpunkt (Stromverzweigungspunkt) zusammen treffen, ist gleich Null.

2. Kirchhoffscher Satz (Maschensatz):

Die Summe aller Spannungen in einer geschlossenen Masche (geschlossener Stromkreis) ist gleich Null.

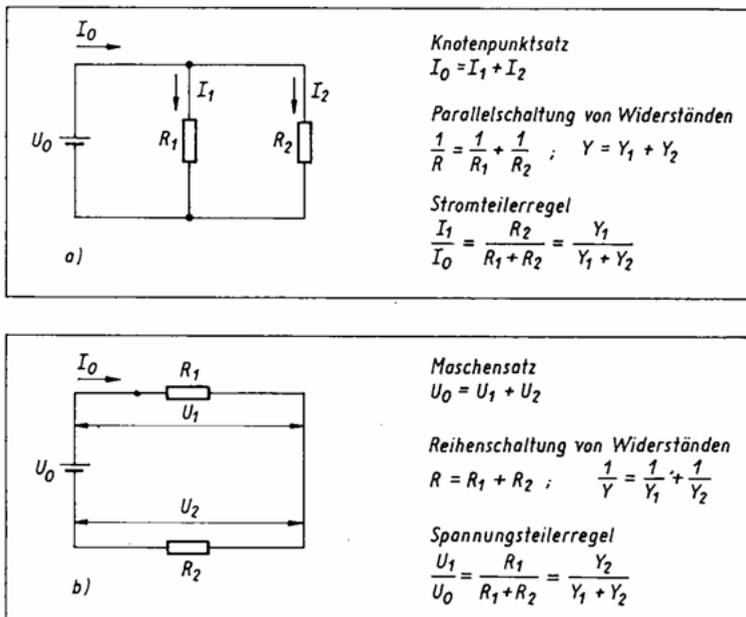


Abb. 1.2: Zur Erläuterung der KIRCHHOFFSchen Sätze und ihrer Anwendungen

Zur Erläuterung der beiden Sätze dient die *Abb. 1.2*. Der Knotenpunktsatz ist die Kontinuitätsgleichung des elektrischen Stromes. Er kann auch folgendermaßen formuliert werden: Die Summe der zufließenden Ströme ist gleich der Summe der abfließenden Ströme eines Knotenpunktes. Der Maschensatz ist ein Spezialfall der aus den MAXWELLSchen Gleichungen resultierenden Aussage, daß das elektrische Feld wirbelfrei ist. Seine äquivalente Formulierung lautet: In einer geschlossenen Masche ist die Summe der Urspannungen gleich der Summe der Spannungsabfälle.

Aus den KIRCHHOFFSchen Sätzen und dem OHMSchen Gesetz lassen sich eine Reihe weiterer wichtiger Beziehungen der Elektrotechnik ableiten. Durch einfache Rechnung findet man z. B. Beziehungen, nach denen sich der Gesamtwiderstand einer Schaltung berechnen läßt, die aus der Parallelschaltung mehrerer Widerstände bzw. aus der Reihenschaltung mehrerer Widerstände besteht (vgl. *Abb. 1.2*). Im Falle der Reihenschaltung addieren sich die Einzelwiderstände zum Gesamtwiderstand, während sich im Falle der Parallelschaltung die Einzelleitwerte zum Gesamtleitwert addieren. Weiterhin lassen sich Beziehungen ableiten, aus denen der Spannungsabfall über dem Teilwiderstand einer Reihenschaltung (*Spannungsteilerregel*) sowie der Teilstrom einer Parallelschaltung (*Stromteilerregel*) errechnet werden kann. Bei der Reihenschaltung ist das Verhältnis des Spannungsabfalls U_1 zur Gesamtspannung U_0 gleich dem Verhältnis des entsprechenden Widerstandes R_1 zum Gesamtwiderstand R . Bei der Parallelschaltung ist das Verhältnis von Teilstrom I_1 zum Gesamtstrom I_0 gleich dem Verhältnis von Teilleitwert Y_1 zu Gesamtleitwert Y . Die angegebenen Beziehungen lassen sich ohne Schwierigkeiten auf die Reihenschaltung bzw. Parallelschaltung von mehr als zwei Widerständen erweitern [1.5].

1.3.4. Wechselstromgesetze

Bei der Berechnung von Wechselstromkreisen muß berücksichtigt werden, daß sich im Kreise außer *Ohmschen Widerständen* R auch *Induktivitäten* L und *Kapazitäten* C befinden. Die genannten Schaltelemente genügen folgenden Grundgleichungen:

$$U = R \cdot I \quad (1.9a)$$

$$I = C \cdot \frac{dU}{dt} \quad (1.9b)$$

$$U = L \cdot \frac{dI}{dt} \quad (1.9c)$$

Wie im *Kap. 1.1.* bereits erwähnt, erfolgt die mathematische Erfassung von L und C im Wechselstromkreis mit Hilfe der komplexen Rechnung. Zu diesem Zwecke fassen wir die Stromstärke und die Spannung in den Formeln (1.9) als komplexe Größen auf:

$$U \rightarrow \mathfrak{U} = U_m e^{j(\omega t + \varphi_u)}; \quad I \rightarrow \mathfrak{I}_m = I_m e^{j(\omega t + \varphi_i)}. \quad (1.10)$$

Stromstärke und Spannung sind durch ihre *Maximalwerte* (I_m bzw. U_m), ihre *Phase* (φ_i bzw. φ_u) und ihre *Frequenz* ω vollständig charakterisiert. Setzen wir die Beziehungen (1.10) in die Gleichungen (1.9) ein und führen die Differentiationen aus, dann ist es für alle drei Fälle möglich, den Quotienten $\mathfrak{U}/\mathfrak{I}$ zu bilden. Wir definieren

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{U}}{\mathfrak{I}} \quad (1.11)$$

und nennen \mathfrak{R} den *komplexen Widerstand (Impedanz)* des Schaltelementes. Es ergeben sich die drei Beziehungen

$$\mathfrak{R} = R, \quad R = \text{Wirkwiderstand} \quad (1.12a)$$

$$\mathfrak{R} = \frac{1}{j\omega C}, \quad \frac{1}{\omega C} = \text{kapazitiver Blindwiderstand} \quad (1.12b)$$

$$\mathfrak{R} = j\omega L, \quad \omega L = \text{induktiver Blindwiderstand} \quad (1.12c)$$

Die Einführung des komplexen Widerstandes \mathfrak{R} erweist sich als sehr vorteilhaft, da mit seiner Hilfe die Gesetzmäßigkeiten der *Abb. 1.2* sowie das OHMSche Gesetz auf wechselstrombelastete Induktivitäten und Kapazitäten erweitert werden können. Dadurch ist es möglich, Wechselstromkreise mit algebraischen Gleichungen anstelle der Differentialgleichungen (1.9) zu beschreiben. Es sind lediglich in den bisher abgeleiteten Beziehungen alle Ströme, Spannungen und Widerstände durch die entsprechenden komplexen Größen zu ersetzen.

Wir wollen das an einem Beispiel näher erläutern. Eine harmonische Wechselspannung von der Form

$$U_{(t)} = U_m \cos \omega t \quad (1.13)$$

wird an die Reihenschaltung eines OHMSchen Widerstandes und einer Induktivität angelegt. Gesucht ist die Größe des Wechselstromes $I_{(t)}$, der durch die beiden Schaltelemente fließt. Wir transformieren zunächst die Spannung ins Komplexe, indem wir zum Realteil noch einen Imaginärteil hinzufügen:

$$\mathfrak{U}_{(t)} = U_m \cos \omega t + jU_m \sin \omega t = U_m e^{j\omega t}. \quad (1.14)$$

Danach berechnen wir den komplexen Widerstand der Reihenschaltung. Dieser ergibt sich auf Grund der Beziehungen $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2$ (*Abb. 1.2*), $\mathfrak{R}_1 = R$ (Gl. 1.12a) und $\mathfrak{R}_2 = j\omega L$ (Gl. 1.12c) zu

$$\mathfrak{R} = R + j\omega L. \quad (1.15)$$

Für die weitere Rechnung ist es günstig, \mathfrak{R} in der Form $\mathfrak{R} = |\mathfrak{R}| e^{j\varphi}$ zu schreiben, wobei sich $|\mathfrak{R}|$ und φ nach den Rechenregeln für komplexe Zahlen zu

$$|\mathfrak{R}| = \sqrt{R^2 + (\omega L)^2} \quad \text{und} \quad \text{tg } \varphi = \frac{\omega L}{R} \quad (1.16)$$

ergeben. Zur Ermittlung des komplexen Stromes $\mathfrak{I}_{(t)}$ verwenden wir das OHMSche Gesetz in der komplexen Form (1.11):

$$\mathfrak{I}_{(t)} = \frac{\mathfrak{U}_{(t)}}{\mathfrak{R}} = \frac{U_m e^{j\omega t}}{|\mathfrak{R}| e^{j\varphi}} = \frac{U_m}{|\mathfrak{R}|} e^{j(\omega t - \varphi)}. \quad (1.17)$$

Das endgültige Ergebnis erhält man nach Rücktransformation in den reellen Bereich:

$$I_{(t)} = \frac{U_m}{|\mathfrak{R}|} \cos(\omega t - \varphi) \quad (1.18)$$

mit $|\mathfrak{R}|$ und φ nach Gleichung (1.16).

1.3.5. Faradaysche Gesetze

In den Jahren 1833 und 1834 entdeckte Michael FARADAY zwei wichtige Beziehungen zwischen der bei einer Elektrolyse geflossenen Ladungsmenge Q und der Masse m des dabei abgeschiedenen Stoffes. Nach dem *ersten Faradayschen Gesetz* sind geflossene Ladungsmenge und abgeschiedene Masse einander proportional, während sich nach dem *zweiten Faradayschen Gesetz* die Massen zweier von der gleichen Ladungsmenge

abgeschiedener Stoffe wie deren Äquivalentmassen verhalten. Man kann beide Gesetze in der Gleichung

$$Q = F \cdot a \quad (1.19)$$

zusammenfassen. Hierin bedeutet a die Zahl der Äquivalente, das heißt die Masse des abgeschiedenen Stoffes, geteilt durch die Äquivalentmasse. Für alle Stoffe ist die geflossene Ladungsmenge der Zahl der abgeschiedenen Äquivalente proportional. Proportionalitätsfaktor ist die Größe F , die als *Faradaysche Konstante* bezeichnet wird. Wird gerade ein Äquivalent abgeschieden ($a = 1$), dann wird hierzu die Ladungsmenge $Q = F$ benötigt. Genaue Messungen haben den Wert

$$F = 96484,56 \text{ C/Val}^1)$$

ergeben. Die FARADAYSche Konstante ist eine der grundlegendsten Konstanten in der Elektrochemie.

Die Anzahl der Teilchen, die sich in einem Äquivalent eines Stoffes befinden, ist aus anderen Messungen bekannt (AVOGADROSche Zahl N_0 , s. *Band 1*, S. 28). Aus ihr läßt sich die Ladung berechnen, die ein einzelnes Ion trägt. Beim Vorliegen einwertiger Ionen wird hierzu die FARADAYSche Konstante durch die AVOGADROSche Zahl geteilt. Es ergibt sich ein Wert von $1,602 \cdot 10^{-19}$ C. Dieser Zahlenwert ist gut bekannt als der Wert e_0 der *elektrischen Elementarladung*, wie er z. B. aus der Kraftwirkung eines elektrischen Feldes auf elektrisch geladene Öltröpfchen (MILLIKAN-Versuch [1.5]) ermittelt werden kann. Die elektrische Elementarladung ist die kleinste mögliche elektrische Ladung. Das Elektron ist Träger dieser negativen elektrischen Elementarladung. Zwischen FARADAYScher Konstante, AVOGADROScher Zahl und Elementarladung besteht also die wichtige Beziehung

$$F = e_0 \cdot N_0. \quad (1.20)$$

Diese Gleichung vermittelt uns grundlegende Kenntnisse über den Aufbau der Ionen als Träger der elektrischen Stromleitung im Elektrolyten. Wenn der Quotient aus der zur Abscheidung eines Äquivalents benötigten Ladungsmenge F und der in diesem Äquivalent vorhandenen Teilchenzahl N_0 für ein einwertiges Ion gleich der elektrischen Elementarladung ist, dann liegt es nahe, jedem Ion eine Elementarladung zuzuordnen. Wird mit der gleichen Elektrizitätsmenge nur ein halbes Mol, d. h. $N_0/2$ Teilchen eines Stoffes abgeschieden, so besitzen diese Ionen zwei Elementarladungen (zweiwertige Ionen). Diese Erkenntnis stimmt mit unseren Vorstellungen von der Entstehung der Ionen aus neutralen Molekülen überein. Bei der Aufspaltung (Dissoziation) der Moleküle erhalten die entstehenden Ionen entweder einen Elektronenüberschuß (negative Ionen) oder einen Elektronenunterschluß (positive Ionen). Dabei kann es sich nur um ganze Vielfache der Elementarladung handeln.

Die Gültigkeit der FARADAYSchen Gesetze ist unabhängig von Druck, Temperatur, Konzentration und der sonstigen Beschaffenheit der Elektrolytlösung. Die Gesetze gelten nicht nur für den Fall eines von außen erzwungenen Stromflusses durch die elektrolytische Zelle, sondern auch für freiwillig in galvanischen Elementen unter Stromlieferung ablaufende Umsetzungen.

Abschließend wollen wir einige Anwendungen besprechen. Auf der Grundlage des ersten FARADAYSchen Gesetzes ist es möglich, Ladungsmengen zu bestimmen, indem

¹⁾ Diese Ladungsmenge wird auch als 1 Faraday bezeichnet.

die Masse eines durch diese Ladungsmenge elektrolytisch abgeschiedenen Stoffes ermittelt wird. Geräte dieser Art heißen *Coulometer*. Es gibt verschiedene Ausführungen. Bei den Gewichtscoulometern (Silbercoulometer, Kupfercoulometer) wird die abgeschiedene Stoffmenge gewogen, während bei den Volumencoulometern (Knallgas-coulometer, Stiazähler) das Volumen einer abgeschiedenen Gasmenge bzw. Quecksilbermenge in einem kalibrierten Rohr gemessen wird. Bei den Titrationscoulometern wird die umgesetzte Stoffmenge mit einem geeigneten Mittel titriert und die Ladungsmenge aus der zugegebenen Menge des Titrationsmittels bestimmt.

Es soll hier kurz das Titrationscoulometer von LINGANE und SMALL besprochen werden. In einem lichtdicht abgeschlossenen und mit CO₂-freier Luft gespülten Elektrolysegefäß befinden sich eine Silberanode, eine Platinkatode und als Elektrolyt eine wäßrige Lösung, die 0,03 molar an KBr und 0,1 molar an K₂SO₄ ist. Bei Stromfluß läuft der Bruttovorgang



ab. Die an der Katode entstehenden Hydroxylionen werden mit HCl titriert. Ist die HCl-Lösung gerade 0,01035 molar, dann entspricht einem Kubikzentimeter des Titrationsmittels eine Ladungsmenge von einem Coulomb. Der Endpunkt der Titration (Äquivalenzpunkt der Neutralisationsreaktion) kann mit einer Glaselektrode (s. Kap. 4.7.2.) empfindlich angezeigt werden.

Ebenfalls auf dem 1. FARADAYSchen Gesetz beruht eine coulometrische Analysenmethode (*Coulometrie*) [1.6], [1.7], bei der die Masse eines unbekanntes Stoffes aus der geflossenen Ladungsmenge bestimmt wird. Der zu bestimmende Stoff wird entweder direkt an einer Elektrode abgeschieden, oder es wird elektrolytisch eine Substanz erzeugt, die sich stöchiometrisch mit dem in unbekannter Menge vorhandenen Stoff umsetzt. Dann spricht man von coulometrischer Titration. Die Ermittlung des Endpunktes kann visuell, konduktometrisch (s. Kap. 2.8.) oder potentiometrisch (s. Kap. 4.7.5.) erfolgen. Diese Methode gestattet es, außerordentlich kleine Stoffmengen mit relativ großer Genauigkeit zu bestimmen, weil nach dem FARADAYSchen Gesetz einem Coulomb rund 10⁻⁵ Val (1/96500 Val) entsprechen und sich Elektrizitätsmengen von 10⁻⁶ Coulomb noch genau messen lassen. Allerdings ist dafür Voraussetzung, daß die geflossene Elektrizitätsmenge nur die eine gewünschte Stoffumwandlung, z. B. die Bildung von OH', durchführt (s. S. 330). Mit Hilfe solcher Coulometer läßt sich die Stromausbeute (s. S. 23) bestimmen, sie liefern m_{Coul.}

2. Elektrolytische Leitfähigkeit in Lösungen

Elektrolytische Leitfähigkeit, d. h. Elektrizitätstransport durch Ionen, kann sowohl in reinen festen Elektrolyten als auch in Schmelzen und in Lösungen auftreten. Wäßrige Elektrolytlösungen sind wegen ihrer großen praktischen Bedeutung am eingehendsten untersucht worden. Über das Leitvermögen solcher Lösungen liegt ein riesiges experimentelles Material vor [2.5, 2.21, 2.22]. Die theoretische Deutung wäßriger Elektrolytlösungen stößt allerdings wegen der besonderen Eigenschaften des Wassers auf besondere Schwierigkeiten (s. S. 123). Generell liegen in Mischphasen aus einem Lösungsmittel und einem Elektrolyten die Ionen des Elektrolyten als Assoziate (*Solvate*) mit einem oder mehreren Lösungsmittelmolekülen vor (s. S. 116 f). Wir werden uns zunächst mit solchen Elektrolytlösungen befassen.

2.1. *Natur und Wanderungsgeschwindigkeit der Ladungsträger*

Reine Flüssigkeiten haben, sofern sie nicht selbst Ionen bilden wie das Wasser, eine außerordentlich geringe elektrische Leitfähigkeit. Wenn sie feste Elektrolyte zu lösen vermögen, steigt die Leitfähigkeit mit deren Konzentration stark an. Der Elektrizitätstransport wird dann offenbar von den Ionen des Elektrolyten übernommen. Da diese entgegengesetzt geladen sind, werden sie unter dem Einfluß einer Gleichspannung im Gegensatz zu den Elektronen des Metalls in verschiedener Richtung wandern; sowohl das Kation als auch das Anion wird zum Stromtransport beitragen. Die Geschwindigkeit, mit der sie im elektrischen Feld wandern, wird daher die Stromstärke bestimmen. Letztere läßt sich aber nicht aus dem Ionenradius berechnen, den man etwa aus den röntgenoptischen Daten des Kristalls entnimmt („GOLDSCHMIDTScher Ionenradius“) (s. *Tabellenanhang*), denn durch die Bildung von Solvaten wird das Volumen der Ionen vergrößert. Die solvatisierten (bei Bindung von Wassermolekülen hydratisierten) Ionen unterscheiden sich daher in der Wanderungsgeschwindigkeit, in thermodynamischen und anderen Eigenschaften ganz wesentlich von den Ionen in der Gasphase oder im Kristall. Man kann die Wanderungsgeschwindigkeit aber aus der Stromstärke und der Spannung berechnen; dabei erhält man zunächst die Summe der Geschwindigkeiten von Kation und Anion. Aus den Überföhrungszahlen ergeben sich dann die Einzelgeschwindigkeiten (s. S. 34). Damit ist die elektrische Leitfähigkeit zwar eine kinetische Größe, denn sie wird ja von der Geschwindigkeit der Ionen bestimmt, sie ist aber selbst zeitinvariant.

2.2. Zusammenhang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit

Um den Zusammenhang zwischen Leitvermögen einer Elektrolytlösung und Geschwindigkeit der Ionen zu finden, betrachten wir ein Gefäß, z. B. ein Glasrohr der Länge l_0 , das vollständig mit einem Elektrolyten gefüllt ist und an den Enden von zwei parallelen Elektroden des Querschnitts q abgeschlossen wird. Zwischen diesen Elektroden soll die Spannung U_0 liegen (Abb. 2.1). Das elektrische Feld zwischen den Platten sei homogen, die elektrische Feldstärke ϵ für jeden Querschnitt des Rohres ergibt sich dann zu $\epsilon = U/l$. Um die Kraft zu erhalten, mit der ein Ion von der entgegengesetzt geladenen Elektrode angezogen wird, hat man die Feldstärke mit der Ladung Q des Ions zu multiplizieren. Wenn es sich um ein Kation mit der Ladungszahl z_+ handelt, so ist $Q = z_+ \cdot e_0$, mithin

$$\mathfrak{K} = Q \cdot \frac{U}{l} = Q \cdot \epsilon = e_0 \cdot z_+ \cdot \epsilon. \quad (2.1)$$

Da das Ion von annähernd gleich großen Flüssigkeitsmolekülen umgeben ist, wird es sich unter dem Einfluß dieser Kraft auch nur mit großer Reibung bewegen können. Seine Geschwindigkeit wird sich also als Quotient aus Kraft und Reibungswiderstand R_W darstellen lassen:

$$v_+ = \frac{\mathfrak{K}}{R_W} = \frac{z_+ \cdot e_0 \cdot \epsilon \cdot 10^7}{R_W} \text{ (cm s}^{-1}\text{)}. \quad (2.2)$$

Dabei ist e_0 die Elementarladung in Coulomb (1,6021892 C) und ϵ die Feldstärke in Volt/cm; der Faktor 10^7 ergibt sich aus den Einheiten, wenn man die Geschwindigkeit in cm s^{-1} ausdrückt.

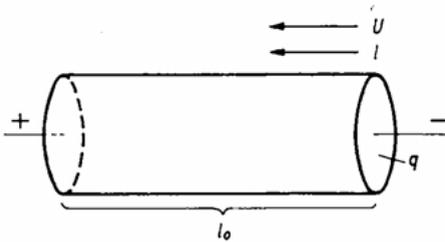


Abb. 2.1: Skizze zur Ableitung des Zusammenhangs zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit

Um eine Größe für die Geschwindigkeit der Ionen zu besitzen, die unabhängig von der Feldstärke ist, dividiert man v_+ durch ϵ und erhält die auf die Feldstärke 1 V cm^{-1} normierte Geschwindigkeit, die als Wanderungsgeschwindigkeit u_+ des betreffenden Ions bezeichnet wird:

$$u_+ = \frac{v_+}{\epsilon} = \frac{z_+ \cdot e_0 \cdot 10^7}{R_W} \text{ (cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}. \quad (2.3)$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit ist für festgelegte Bedingungen eine für das Ion charakteristische Größe.

Verwenden wir nun einen beliebigen Elektrolyten mit der elektrochemischen Wertigkeit $n_e = v_+ \cdot z_+ = v_- \cdot |z_-|$ und bezeichnen die Zahl der Kationen bzw. Anionen in cm^3 mit N_+ bzw. N_- , so ergibt sich die Stromstärke als die Summe der je Zeiteinheit durch

den Querschnitt q wandernden Elementarladungen

$$I = q(z_+ e_0 N_+ v_+ + |z_-| e_0 N_- v_-). \quad (2.4)$$

Führen wir die oben definierte Wanderungsgeschwindigkeit ein, so erhalten wir

$$I = q \cdot e_0 \cdot \epsilon (z_+ N_+ u_+ + |z_-| N_- u_-). \quad (2.5)$$

Mit

$$R = \frac{U}{I} = \frac{\epsilon \cdot l}{I} = \frac{\sigma \cdot l}{q} \quad (2.6)$$

wird

$$\sigma = \frac{1}{e_0(z_+ N_+ u_+ + |z_-| N_- u_-)}. \quad (2.7)$$

Wenn wir die *spez. Leitfähigkeit* κ als reziproken Wert des spez. Widerstandes σ einführen, erhalten wir für κ

$$\frac{1}{\sigma} = \kappa = e_0(z_+ N_+ u_+ + |z_-| N_- u_-). \quad (2.8)$$

Die Leitfähigkeit eines cm^3 -Würfels des Elektrolyten ist also um so größer, je mehr Teilchen der betreffenden Ionenart in der Lösung vorhanden sind und je größer ihre Wanderungsgeschwindigkeit und Ladungszahl sind. Sie ist jedoch unabhängig von der Feldstärke; sonst wäre es auch nicht möglich gewesen, das OHMSche Gesetz auf Leitungsvorgänge im Elektrolyten anzuwenden.

Zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit ist die Kenntnis der Teilchenzahl (N_+ , N_-) in einem cm^3 -Würfel erforderlich. Sie kann aus der bekannten Konzentration nach

$$N_+ = \frac{v_+ \cdot c \cdot N_0}{1000} \quad N_- = \frac{v_- \cdot c \cdot N_0}{1000} \quad (2.9)$$

berechnet werden.

Damit wird

$$\kappa = \frac{e_0 N_0 \cdot c}{1000} (v_+ z_+ u_+ + v_- |z_-| u_-). \quad (2.10)$$

Berücksichtigt man, daß $v_+ \cdot z_+ = v_- \cdot |z_-| = n_e$, so erhält man für die spezifische Leitfähigkeit

$$\kappa = \frac{e_0 \cdot N_0 \cdot n_e \cdot c}{1000} (u_+ + u_-). \quad (2.11)$$

Nach (2.9) ist dabei vorausgesetzt, daß der Elektrolyt völlig in seine Ionen zerfallen ist. Bei unvollständiger Dissoziation (s. S. 66) gilt somit die Beziehung (2.11) nicht.

Mit $e_0 \cdot N_0 = F$ (vgl. 1.20) und nach Einführung der *Ionenbeweglichkeiten*¹⁾ (nach KOHLRAUSCH) l_+ und l_- durch die Beziehungen

$$l_+ = u_+ \cdot F; \quad l_- = u_- \cdot F \quad (2.12)$$

¹⁾ Die Ionenbeweglichkeiten haben, wie man leicht aus einer Dimensionsbetrachtung sieht, die Dimension ($\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}$), beziehen sich also stets auf ein Äquivalent Ionen, d. h. auf die Anzahl von Ionen, die $6,203 \cdot 10^{23}$ Ladungen tragen.

$l_{\text{Ca}^{++}} = 50 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}$ stellt somit die Beweglichkeit von $\frac{1}{2}$ Mol Ca^{++} -Ionen dar.

kann man auch schreiben:

$$\kappa = \frac{n_e \cdot c}{1000} (l_+ + l_-) \quad (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}). \quad (2.13)$$

$n_e \cdot c$ ist die Äquivalentkonzentration, die Zahl der Äquivalente einer Verbindung pro Liter. Die Summe der Ionenbeweglichkeiten nennen wir *Äquivalentleitfähigkeit* λ .

$$\lambda = l_+ + l_- = \frac{1000}{n_e \cdot c} \cdot \kappa = \varphi \cdot \kappa \quad (\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Val}^{-1}). \quad (2.14)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit ist also der Quotient aus der spez. Leitfähigkeit und der Zahl der Äquivalente in einem cm^3 oder das Produkt von spez. Leitfähigkeit und der Verdünnung φ , d. i. die Zahl der cm^3 , in der ein Äquivalent gelöst ist. Zur anschaulichen Vorstellung kann man sagen, daß die Äquivalentleitfähigkeit gemessen wird, wenn man $1000/n_e \cdot c \text{ cm}^3$ -Würfel des Leiters nebeneinander zwischen zwei Elektrodenplatten (die also den Abstand 1 cm haben) anordnet.

Aus Leitfähigkeitsmessungen ist nur die Summe der Ionenbeweglichkeiten zugänglich. Die Ermittlung der einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten, die der Bestimmung des Beitrags der Kationen und Anionen zum Stromtransport entspricht, wird in dem Kapitel „Überführungszahlen“ behandelt. Die *Überführungszahlen* t_+ und t_- eines binären Elektrolyten geben das Verhältnis des durch die positiven bzw. negativen Ionen transportierten Stromes zur insgesamt geflossenen Strommenge an. Es muß gelten:

$$t_+ + t_- = 1, \quad (2.15)$$

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{l_+}{l_+ + l_-} = 1 - t_-. \quad (2.16)$$

Für einen beliebigen Elektrolyten $Ka_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}$ oder in einem Gemisch mehrerer Elektrolyte ist der Anteil des Ions i am Stromtransport:

$$t_i = \frac{|z_i| c_i l_i}{\sum_a^j |z_j| c_j l_j}, \quad (2.17)$$

wenn als c_i die Konzentration des betreffenden Ions eingesetzt wird. Führt man die Konzentration des jeweiligen Elektrolyten c_E ein, gilt:

$$t_i = \frac{v_i |z_i| c_E l_i}{\sum_a^j v_j |z_j| c_E l_j}. \quad (2.18)$$

Die experimentelle Bestimmung von Überführungszahlen in gemischten Elektrolyten ist praktisch kaum möglich, wir beschränken uns daher im wesentlichen auf das Verhalten von Lösungen eines binären Elektrolyten.

Die molare Leitfähigkeit λ' ist ganz analog der Äquivalentleitfähigkeit definiert und errechnet sich zu:

$$\lambda' = \lambda \cdot n_e = \frac{1000}{c} \kappa \quad (\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}). \quad (2.19)$$

Wenn die Beweglichkeiten der Ionen unabhängig von der Konzentration wären und der Elektrolyt bei jeder Konzentration vollständig in Ionen zerfallen wäre, müßten die Äquivalentleitfähigkeit und die molare Leitfähigkeit von der Konzentration unabhängig sein (s. aber S. 40).

2.3. Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen in Wasser ist für die Technik von großer Bedeutung, weil solche Lösungen bei der Herstellung von Chlor, Natronlauge, anorganischen und organischen Salzen, in der Galvanotechnik, bei der elektrolytischen Raffination von Metallen usw. in großem Umfang eingesetzt werden und der Energieaufwand für die betreffenden elektrochemischen Prozesse wesentlich von ihrer Leitfähigkeit abhängt. Die Meßmethoden sind von denen zur Bestimmung des Widerstandes von Leitern 1. Art verschieden. Wir gehen deshalb etwas näher darauf ein.

2.3.1. Methoden zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit

Wenn man den Widerstand des Elektrolyten in *Abb. 2.1* mißt, kann man seine spez. Leitfähigkeit aus dem Abstand der Elektroden l und ihrem Querschnitt q und bei Kenntnis der Äquivalentkonzentration auch seine Äquivalentleitfähigkeit berechnen.

$$\kappa = \frac{l}{q \cdot R}. \quad (2.20)$$

Widerstandskapazität

Nun ist aber die Genauigkeit der Messung von l und q nicht sehr groß, und man kann im allgemeinen keine geometrisch so einfache Leitfähigkeitszelle verwenden, wie sie in *Abb. 2.1* gezeigt wird, sondern muß die Gefäße dem jeweiligen Zweck entsprechend konstruieren (s. S. 39). Dann kann man nicht mehr einfach l und q ausmessen und greift zu der Bestimmung des Verhältnisses $l/q = \mathcal{C}$, der sogenannten *Widerstandskapazität*, mit Hilfe der Widerstandsmessung eines Elektrolyten bekannter spezifischer Leitfähigkeit. Dabei können z. B. die Werte der spezifischen Leitfähigkeit für wäßrige KCl-Lösungen verwendet werden, die KOHLRAUSCH bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen sehr genau gemessen hat (s. Tab. 7.1.2). Nach dieser Eichung darf natürlich an der Leitfähigkeitszelle (z. B. Stellung und Größe der Elektroden) nichts mehr geändert werden, weil sich sonst auch die Widerstandskapazität ändert. Bei bekannter Widerstandskapazität kann man durch Widerstandsmessung die unbekannte Leitfähigkeit von Elektrolyten messen:

$$\kappa = \frac{\mathcal{C}}{R}. \quad (2.21)$$

Widerstandsmessung

Aus Stromstärke-Spannungsmessungen nach $R = U/I$ läßt sich der elektrische Widerstand nur in besonderen Fällen (Widerstände $> 10^4 \Omega$ und Spezialschaltung) präziser bestimmen als mit der im allgemeinen viel genaueren *Wheatstoneschen Brückenmethode*. *Abb. 2.2* zeigt eine Schaltskizze, die für Messungen der Leitfähigkeit von Elektrolyten brauchbar ist. Die Berechnung des unbekanntes Widerstandes R_x beruht auf einer Anwendung des OHMSchen Gesetzes und der

KIRCHHOFFSchen Sätze; wenn der Schleifkontakt K so steht, daß durch das Nullinstrument N kein Strom fließt, so gilt:

$$\frac{R_x I_x}{R_v I_v} = \frac{R_1 I_1}{R_2 I_2}$$

$$R_x = R_v \frac{R_1}{R_2} \quad (2.22)$$

R_v = Vergleichswiderstand.

Die Widerstände R_1 und R_2 sind Teile eines Gefäßdrahtes, der Querschnitt q und der spezifische Widerstand σ sind über den ganzen Draht hin konstant, so daß wir bei 100 cm Drahtlänge schreiben können:

$$R_x = R_v \frac{l_1}{100 - l_1} \quad (2.23)$$

Die Messungen müssen mit Wechselstrom nicht zu kleiner Frequenz durchgeführt werden, damit keine Veränderungen im Elektrolyten und an den Elektroden (Abscheidungsvorgänge, Polarisation) auftreten. Der Elektronenübergang zwischen Lösung und Elektrode erfordert eine zusätzliche Spannung, die Polarisationsspannung p (s. Kap. 6.), die nicht für den Transport der

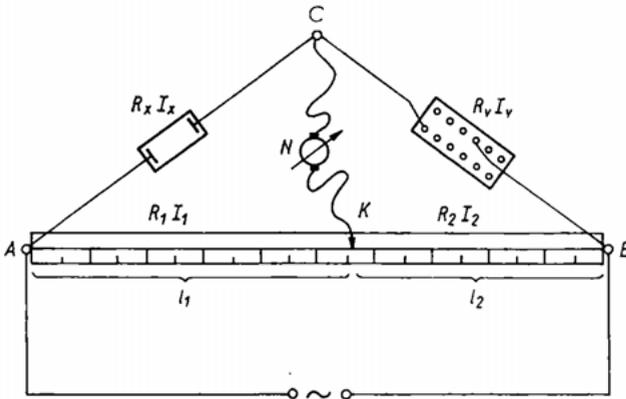


Abb. 2.2: WHEATSTONEsche Brücke zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit

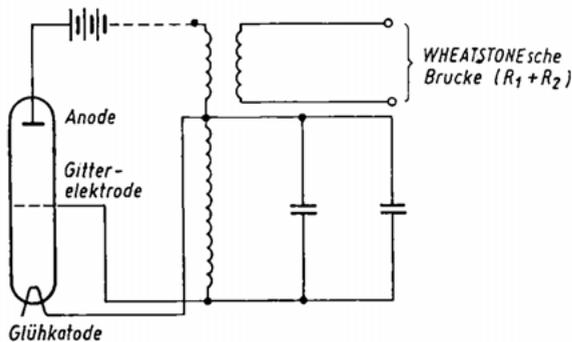


Abb. 2.3: Prinzipschaltskizze zur Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit mit sinusförmigem Wechselstrom

Ionen durch die Lösung zur Verfügung steht. Wird p bei der Berechnung des Widerstandes nicht durch

$$R = \frac{U - p}{I}$$

berücksichtigt bzw. durch Verwendung von Wechselstrom eliminiert, erhält man einen fehlerhaften Wert für R . Hochfrequenter Wechselstrom läßt die geladenen Teilchen — ihre Wärmebewegung soll außer Betracht bleiben, weil sie regellos und deshalb ohne Einfluß ist — dicht um die Ausgangslage schwingen, während langzeitige Stromstöße die Ionen über größere Strecken in einer Richtung bewegen. Netzwechselstrom ist nur für grobe Messungen verwendbar (50 Hz). Dagegen ist der Strom eines *Funkeninduktors* (mehrere 1000 Hz) brauchbar. Am günstigsten ist ein *Röhrengenerator* (Prinzipschaltskizze 2.3), der die Erzeugung sinusförmigen Wechselstromes (im Gegensatz zum Funkeninduktor) von in weitem Bereich veränderlicher Frequenz gestattet.

Zur Anzeige der Stromlosigkeit in der Brücke sind Wechselstrominstrumente im allgemeinen nicht geeignet. Wenn man im Bereich der Hörfrequenz (2000...3000 Hz) arbeitet, kann man als Nullinstrument ein Telefon mit geringem Eigenwiderstand verwenden. Selbst sehr kleine Stromstärken (bis 10^{-9} A) verursachen noch ein hörbares Summen, so daß man den Brückenabgleich sehr genau durch das Tonminimum feststellen kann. Der Verlauf der Intensität I des Tones mit der Stellung l_1 des Schleifkontaktes in *Abb. 2.2* geht aus der Kurve *A* (*Abb. 2.4*) hervor. Die Stromempfindlichkeit eines leistungsfähigen Telefons kann nur von einem Wechselstromverstärker erreicht werden, der jedoch oft Rückkopplungseffekte auf das gesamte System ausübt. Legt man in den Brückenweig *CK* (*Abb. 2.2*) einen Röhrenverstärker oder Transistorverstärker, so kann man einen Lautsprecher benutzen und bekommt dann ein sehr scharfes Minimum, das sich allerdings u. U. nicht leicht finden läßt (*Abb. 2.4*, Kurve *B*).

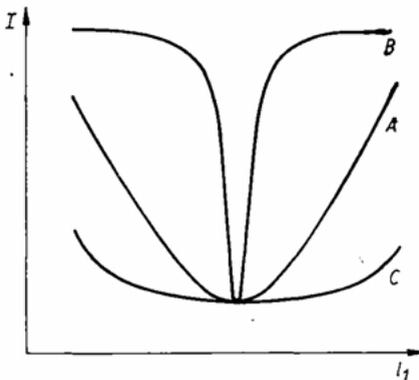


Abb. 2.4: Verlauf der Intensität I des Tones in Abhängigkeit von der Stellung l_1 des Schleifkontaktes

Man kann auch den Wechselstrom in *CK* gleichrichten und dann ein Drehspulgalvanometer als Nullinstrument verwenden. Bei jeder Art der Gleichrichtung geht Energie verloren, die Empfindlichkeit des Gleichstrominstrumentes muß daher sehr groß sein, und außerdem erhält man ein flaches Minimum (*Abb. 2.4*, Kurve *C*), das eine genaue Messung erschwert.

Mit Hilfe der *BRAUN*schen Röhre eines *Katodenstrahloszillographen* kann man das Minimum der Amplitude des Wechselstromes bei Brückenabgleich direkt sichtbar machen, beim *magischen Auge* sind die dunklen Zonen bei Stromlosigkeit besonders groß.

Bei Verwendung von Wechselstrom treten zu dem *OHMS*chen Widerstand (Wirkwiderstand, Realwiderstand) als Blindwiderstand (Reaktanz) noch der induktive (Induktanz) und kapazitive Widerstand (Kapazität).

Für den Wechselstromwiderstand, die Impedanz Z , ergibt sich:

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(2\pi\nu L - \frac{1}{2\pi\nu C}\right)^2}. \quad (2.24)$$

R ist der OHMSche Widerstand, ν die Frequenz des Wechselstromes, L der Selbstinduktionskoeffizient und C die Kapazität für den betrachteten Stromkreis. Da nur der Wirkwiderstand des Elektrolyten interessiert, müssen die anderen Glieder (der Blindwiderstand) eliminiert werden.

Beim Abgleich der WHEATSTONESchen Brücke ist nur gesichert, daß

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_x}{Z_v}$$

ist. Damit muß aber nicht die Gl. (2.22)

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_x}{R_v}$$

erfüllt sein.

Die Selbstinduktion spielt bei Elektrolyten keine Rolle. Die Kapazität muß aber vor allem bei schlechten Leitern berücksichtigt werden. Man kann diesen Fehler experimentell ausgleichen, indem man einen veränderlichen Kondensator dem Vergleichswiderstand R_v parallel schaltet und die beiden Kapazitäten gegeneinander abgleicht; außerdem erdet man verschiedene Teile des Leitersystems (JONES- und JOSEPHS-Schaltung, Abb. 2.5). Die Bestimmung des Wirkwiderstandes gelingt am besten, wenn man den Wechselstromwiderstand bei verschiedenen Frequenzen mißt und ihn in einem (Frequenz-) Bereich bestimmt, wo er frequenzunabhängig ist. In diesem Fall kann der Blindwiderstand keine große Rolle spielen.

Als Vergleichswiderstand kann man z. B. einen Stöpsel-, einen Kurbelrheostaten oder einen Dekadenwiderstand verwenden, der in weiten Grenzen (meßbar) variabel ist, damit der Schleifkontakt etwa auf der Mitte des Gefällsdrahtes steht, wenn Stromlosigkeit erreicht wird. (Statt eines Gefällsdrahtes werden heute bei Präzisionsmessungen Kurbelwiderstände verwendet, oder der Brückenweig wird fest auf die Mitte eingestellt.)

In diesem Fall tritt bei der Berechnung von R_x (Gl. (2.22)) der geringste Fehler auf. Die Widerstandsdrähte von R_v sind bifilar gewickelt, damit die Selbstinduktion unterdrückt wird; der kapazitive Widerstand der metallischen Leiter kann durch Verwendung von isolierten Bändern (Isolator z. B. Glimmer) an Stelle der Drähte weitgehend ausgeschaltet werden. Bis zu Frequenzen von 3000 Hz und Widerständen von 1000 Ω sind die Abweichungen des gemessenen Wertes von R_x

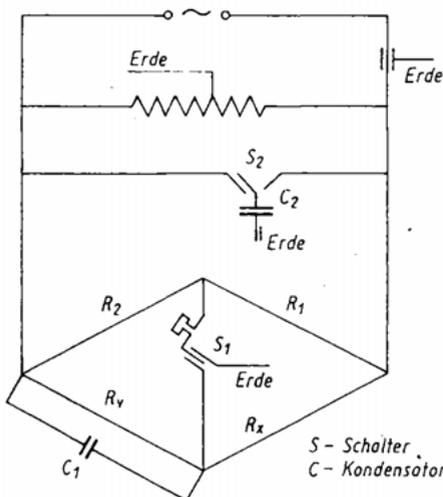


Abb. 2.5: JONES- und JOSEPHS-Schaltung

gegenüber dem wirklichen Wert nur gering. Handelt es sich um die *Messung sehr hoher Widerstände* (z. B. bei der Leitfähigkeitsmessung unpolarer organischer Flüssigkeiten wie Benzen oder Tetrachlorkohlenstoff), muß wegen des hohen Wirkwiderstandes¹⁾ der Elektrodenabstand möglichst klein gehalten werden. So aber erhält man eine zu große Kapazität und damit einen zu hohen Blindwiderstand. Man verwendet daher in solchen Fällen Gleichstrom und ermittelt die Stromstärke bei verschiedenen Spannungen. Der spezifische Widerstand wird durch Extrapolation auf die Spannung Null ermittelt. In bestimmten Fällen bringt die Messung der *Hochfrequenzleitfähigkeit* (Wechselstrom im MHz-Bereich) Vorteile. Sie stellt eine „elektrodenlose“ Leitfähigkeitsmessung dar²⁾ und ist besonders geeignet für Systeme, in denen das Elektrodenmaterial Störungen verursachen würde, so z. B. in aggressiven Medien oder in speziellen Anordnungen, in denen die Anbringung von Elektroden zu Schwierigkeiten führt, z. B. bei der Säulenchromatographie. Diese Methode ist zur Charakterisierung des betreffenden Stoffes, nicht aber zur Messung des Wirkwiderstandes geeignet.

Leitfähigkeitszellen

Die Form der Gefäße ist den speziellen Anforderungen bezüglich der Größenordnung der Leitfähigkeit, der Fernhaltung von Luft usw. angepaßt (Abb. 2.6 bis 2.8). Als Elektrodenmaterial wird meist Platin oder auch Silber verwendet. Je größer die Stromdichte ist, desto stärker tritt Polarisation ein; deshalb wählt man die Oberfläche möglichst groß.

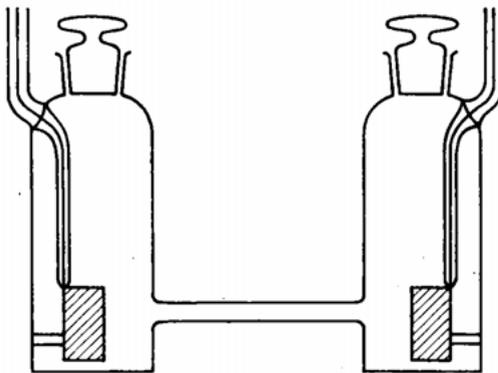


Abb. 2.6: Meßzelle für hohe Leitfähigkeit

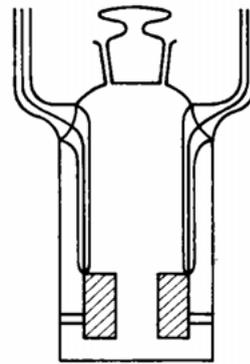


Abb. 2.7: Meßzelle für geringe Leitfähigkeit

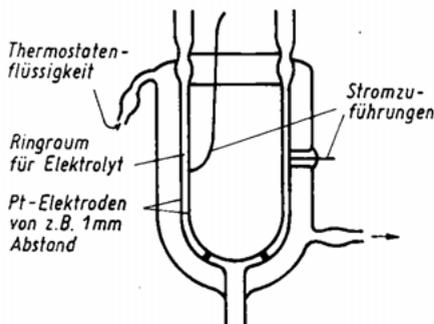


Abb. 2.8: Meßzelle für sehr kleine Leitfähigkeit mit Thermostatenmantel

¹⁾ Reinst-Benzen besitzt bei Zimmertemperatur einen spezifischen Widerstand von $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$.

²⁾ Die Elektroden werden außerhalb der Meßflüssigkeit, z. B. auf der äußeren Gefäßwand, angeordnet.

Pt-Elektroden erhalten durch einen Überzug von Pt-Schwarz eine große Oberfläche. Diese oberflächenreiche Schicht nimmt jedoch leicht Verunreinigungen auf, die in der Meßlösung wieder abgegeben werden können. Bei kleinen Elektrolytwiderständen fällt ein Fehler durch Polarisation natürlich besonders ins Gewicht. Zahlenmäßig kann man etwa festlegen, daß bei einer Elektrodenoberfläche von $n \text{ cm}^2$ Widerstände genau meßbar sind, die mindestens einen Wert von $\frac{75}{n} \Omega$ besitzen.

Der Widerstand von Elektrolyten nimmt mit der Temperatur stark ab (ungefähr 2% je °C). Die Temperatur der Leitfähigkeitszelle muß aus diesem Grund mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 0,05^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. Die Leitfähigkeitsmeßzelle muß daher in einen Thermostaten mit entsprechender Temperaturkonstanz eingehängt werden.

Leitfähigkeit des Lösungsmittels

Meist werden wäßrige Elektrolytlösungen untersucht. Besonders bei sehr verdünnten Lösungen muß neben der Leitfähigkeit des untersuchten Stoffes ein Anteil des Lösungsmittels berücksichtigt werden. Wirklich reines Wasser besitzt eine sehr geringe spezifische Leitfähigkeit κ_W . Für gewöhnliches aqua destillata liegt sie aber schon etwa 3 Zehnerpotenzen höher, weil CO_2 aus der Luft, Alkaliionen aus dem Vorratsglas und Spuren von anderen Elektrolyten darin enthalten sind. Für Leitfähigkeitsmessungen muß man bei einigen Anforderungen an die Genauigkeit zumindest doppelt destilliertes Wasser verwenden. Die erste Destillation erfolgt über Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zur Entfernung organischer Verunreinigungen, die zweite über Bariumoxid, um das gelöste Kohlendioxid zu entfernen. Zur Aufbewahrung von Leitfähigkeitswasser sind Silber- und Zinngefäße geeignet.

Spezifische Leitfähigkeit bei 20°C

reinstes Wasser	$\kappa_W \approx 4 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
für Leitfähigkeitsmessungen geeignet	$\kappa_W < 1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
aqua destillata über Mischbetaustauscher gereinigtes Wasser	$\kappa_W \approx 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $\kappa_W \approx 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Um die Leitfähigkeit des Wassers zu berücksichtigen, muß man von der Äquivalentleitfähigkeit λ der gelösten Verbindung, von der ein Äquivalent in $\varphi \text{ cm}^3$ enthalten ist, den Wert $\varphi \cdot \kappa_W$ abziehen.

$$(\varphi\kappa)_{\text{wahr}} = \lambda_{\text{kor}} = \lambda - \varphi \cdot \kappa_W. \quad (2.25)$$

Vor allem wegen der Verunreinigungen des Lösungsmittels gelingt es nur sehr schwer, den Meßfehler für die Leitfähigkeit unter 0,1% herabzusetzen. Bei weniger sorgfältiger Vorbereitung der Zelle und des Elektrolyten muß man sich mit einer Genauigkeit von 0,1 bis 0,3% begnügen (Näheres s. Kap. 8., LA [11], und LB [3], [4] und [5]).

2.3.2. Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

Nach den Gleichungen (2.13) bzw. (2.14) erhält man beim Auftragen der spezifischen bzw. der Äquivalentleitfähigkeit eines Stoffes über der Konzentration die Kurvenbilder A in Abb. 2.9 und 2.10. Die experimentelle Nachprüfung zeigt jedoch ein anderes Ergebnis; man findet eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration, die

von Elektrolyt zu Elektrolyt verschieden ist, meist aber ungefähr den Kurvenbildern *B* entspricht. Die spezifische Leitfähigkeit nimmt mit steigender Konzentration langsamer zu als der Linearität entspricht, die Äquivalentleitfähigkeit wird durch Konzentrationssteigerung herabgesetzt. Die Abweichungen von den erwarteten Ergebnissen können durch eine Abnahme der Zahl oder der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen erklärt werden (P. WALDEN). Wir werden später untersuchen, wie sich die beiden Einflüsse auswirken. Dabei wird sich zeigen, daß bei schwachen Elektrolyten in erster Linie die Abnahme der Zahl der Ionen, bei starken Elektrolyten dagegen die Abnahme ihrer Beweglichkeit mit der Konzentration für den experimentellen Verlauf von κ bzw. λ als Funktion von c verantwortlich ist. Erst bei hohen Konzentrationen spielt bei starken Elektrolyten (insbesondere mit mehrfach geladenen Ionen, z. B. MgSO_4) auch die Bildung elektrisch neutraler Teilchen eine Rolle (s. S. 97).

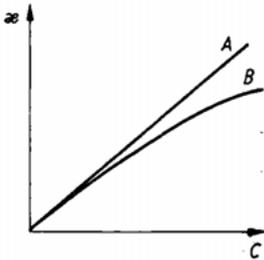


Abb. 2.9: Spezifische Leitfähigkeit κ in Abhängigkeit von der Konzentration c

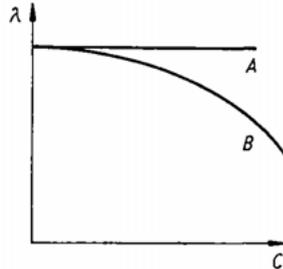


Abb. 2.10: Äquivalentleitfähigkeit λ in Abhängigkeit von der Konzentration c

Allgemeine Gesetzmäßigkeiten, die für alle Elektrolyte in einem großen Konzentrationsbereich Gültigkeit haben, sind nicht bekannt. In wäßrigen Lösungen nimmt λ mit sinkender Konzentration sowohl starker als auch schwacher Elektrolyte monoton, aber in verschiedener Weise zu. In nichtwäßrigen Lösungen werden manchmal Extremwerte von λ gefunden, die auf Komplexbildung zurückzuführen sind. Für starke Elektrolyte in sehr verdünnten Lösungen fand KOHLRAUSCH eine lineare Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit der Wurzel aus der Konzentration. Dieses nach ihm benannte Quadratwurzelgesetz:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A' \sqrt{c}, \quad (2.26)$$

wobei λ_{∞} den Grenzwert von λ bei unendlicher Verdünnung ($c \rightarrow 0$) darstellt, ist in Abb. 2.11 für verschiedene starke Elektrolyte gezeigt; λ_{∞} erhält man durch Extrapolation auf $\sqrt{c} \rightarrow 0$ als Ordinatenabschnitt. Man sieht aus der Steigung der Geraden, daß die Konstante A' mit wachsendem Produkt der Ladungszahlen von Anionen und Kationen stark zunimmt, während sie bei gleichem $z_+ \cdot z_-$ von der Art des Elektrolyten nur wenig abhängt. Diesen Einfluß der Ladungszahl der Ionen kann man als einen Beweis für das Bestehen einer elektrostatischen Wechselwirkung ansehen.

Das KOHLRAUSCHSche Gesetz wird nur von Lösungen starker Elektrolyte bis etwa $c = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ befolgt. Seine Bedeutung liegt vor allem darin, daß es die Möglichkeit eröffnet, durch lineare Extrapolation λ_{∞} zu bestimmen. Bis zu etwas höheren Konzentrationen ($c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$) wird die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleit-

fähigkeit durch die empirische Beziehung

$$\lambda = \lambda_{\infty} - B\sqrt[3]{c}$$

wiedergegeben, die Konstante B ist dabei vom Elektrolyten abhängig.

Starke Elektrolyte genügender Löslichkeit zeigen ein Maximum der spezifischen Leitfähigkeit mit steigender Konzentration, wie *Abb. 2.12* zeigt. Offenbar muß die mit der Konzentration wachsende Zahl der Ladungsträger durch einen anderen Effekt überkompensiert werden.

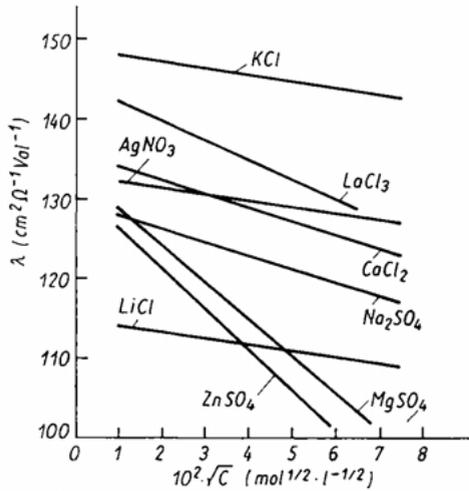


Abb. 2.11: Zum Quadratwurzelgesetz von KOHLRAUSCH

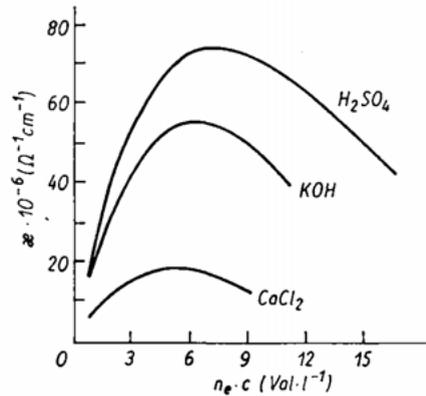
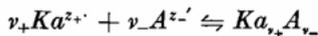


Abb. 2.12: Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit starker Elektrolyte von der Konzentration

Wenn man davon ausgeht, daß sich das Dissoziationsgleichgewicht des Elektrolyten mit dem Kation Ka^{z_+} und dem Anion A^{z_-} :



bei wachsender Konzentration nach rechts verschiebt (vgl. Band 1, S. 371), wobei offen bleibt, ob das Teilchen $Ka_{v_+} A_{v_-}$ ein Molekül oder ein nach außen elektroneutrales „Ionenpaar“ darstellt, so kann man den Dissoziationsgrad α durch das Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeit bei der betreffenden Konzentration λ_c zu λ_{∞} ausdrücken:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}} \quad (2.27)$$

Es wäre im Prinzip denkbar, daß die wachsende Konzentration an Elektrolyt beim Maximum von κ durch den Rückgang von α überkompensiert wird, denn dann wäre ja in (2.13) $l_+ + l_- = \lambda_{\infty}$ zu ersetzen durch $\alpha \cdot \lambda_{\infty}$, weil bei der Ableitung von (2.13) vollständige Dissoziation vorausgesetzt war. In Wirklichkeit muß man aber neben der Abnahme der Ladungsträger bei wachsender Konzentration auch eine Abnahme der Beweglichkeiten durch Zunahme der gegenseitigen Behinderung bzw. Beeinflussung und

der Viskosität der Lösung annehmen (s. S. 62). In jedem Fall ist aber die Kenntnis des Grenzwertes λ_{∞} , bei dem sowohl vollständige Dissoziation als auch vollständige Unabhängigkeit der Ionen voneinander vorausgesetzt sind (ideales Verhalten einer unendlich verdünnten Lösung, s. *Band 1*, S. 241) sehr wichtig. Unter den eben genannten Voraussetzungen, die zuerst KOHLRAUSCH formuliert hat, ist in diesem Grenzfall l_{Ka} für alle Verbindungen mit dem Kation Ka' und $l_{A'}$ für alle Verbindungen mit dem Anion A' gleich. Das ist das *Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung* von KOHLRAUSCH. Mit seiner Hilfe kann man

á) Differenzen von Beweglichkeiten gleichsinnig geladener Ionen,

b) die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für schwache Elektrolyte errechnen, die keine experimentelle Bestimmung erlauben¹⁾, z. B. (die Werte von λ_{∞} gelten für 25°C):

$$\begin{aligned} \text{aa)} \quad \lambda_{KBr\infty} &= l_{K'\infty} + l_{Br'\infty} = 151,92 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Val}^{-1} \\ \lambda_{KCl\infty} &= l_{K'\infty} + l_{Cl'\infty} = 149,86 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Val}^{-1} \\ \hline l_{Br'\infty} - l_{Cl'\infty} &= \underline{\underline{2,06 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Val}^{-1}}} \end{aligned}$$

bb) Bekannt sind die Werte von λ_{∞} für Salzsäure, Kaliumchlorid und Kalziumazetat, gesucht wird λ_{∞} für Essigsäure:

$$\begin{aligned} \lambda_{HCl\infty} &= l_{H'\infty} + l_{Cl'\infty} = 426,16 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Val}^{-1} \\ + \lambda_{KAc\infty} &= l_{K'\infty} + l_{Ac'\infty} = 114,42 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Val}^{-1} \\ - \lambda_{KCl\infty} &= l_{K'\infty} + l_{Cl'\infty} = 149,86 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Val}^{-1} \\ \hline \lambda_{HAc\infty} &= l_{H'\infty} + l_{Ac'\infty} = \underline{\underline{390,72 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Val}^{-1}}} \end{aligned}$$

Daß das Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung gut erfüllt ist, zeigt *Tab. 2.1*, wo λ_{∞} für verschiedene Kalium- und Natriumsalze sowie (in Klammern) die Differenzen von λ_{∞} zwischen Salzen mit gleichem Kation und (in der 4. Spalte) die Differenzen zwischen Salzen mit gleichem Anion eingetragen sind.

Tabelle 2.1

Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung von KOHLRAUSCH

λ_{∞} ($\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Val}^{-1}$) bei 18°C

Anion	Kaliumsalz	Natriumsalz	
X'	$\lambda_{\infty} = l_{K'\infty} + l_{X'\infty}$	$\lambda_{\infty} = l_{Na'\infty} + l_{X'\infty}$	$l_{K'\infty} - l_{Na'\infty}$
F'	111,2 (18,8)	90,1 (18,8)	21,1
Cl'	130,0 (31,5)	108,9 (31,5)	21,1
IO ₃ '	98,5 (27,8)	77,4 (27,8)	21,1
NO ₃ '	126,3	105,2	21,1

¹⁾ Für schwache Elektrolyte wird α erst bei sehr hohen Verdünnungen, bei denen keine genauen Messungen mehr möglich sind, annähernd gleich 1.

Tabelle 2.2

Elektrolyt	λ_{∞} (25°C)	$\frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}}$ für	$\frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}}$ für	$\frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}}$ für
	(cm ² Ω ⁻¹ Val ⁻¹)	$c = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
HCl	426,16	0,981	0,972	0,92
HNO ₃	421,24	0,980	0,969	0,92
CH ₃ COOH	390,72	0,057	0,041	0,0134
NaOH	247,7	0,948	0,933	0,905
NH ₄ OH	271,0	0,055	0,041	0,0131
KCl	149,86	0,956	0,940	0,859
NaCl	126,45	0,953	0,936	0,852
LiCl	115,03	0,951	0,933	0,848
MgSO ₄	133,06	0,740	0,669	0,449
K ₄ Fe(CN) ₆	184,5	0,889	0,853	0,530

Mit Hilfe des Gesetzes der unabhängigen Ionenwanderung war es möglich, die λ_{∞} -Werte für starke und schwache Elektrolyte bei verschiedenen Temperaturen und auch für verschiedene Lösungsmittel zu gewinnen. In Tab. 2.2 sind einige Werte und daraus für endliche Konzentrationen errechnete Größen von $\frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}}$ zusammengestellt. Es fällt auf, daß λ_{∞} für Säuren und Basen erheblich größer als λ_{∞} für Salze ist (s. S. 58).

Viskosität und Leitfähigkeit

Untersuchungen an Lösungen großer Ionen, z. B. Tetraalkylammonium- und Pikrationen, in verschiedenen Lösungsmitteln deckten einen sehr einfachen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Viskositätskonstante des Lösungsmittels auf. Nach ihrem Entdecker wird diese Beziehung die *Waldensche Regel* genannt:

$$\frac{\lambda_{\infty 1}}{\lambda_{\infty 2}} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (\text{für einen bestimmten Elektrolyten}) \quad (2.28)$$

$$\lambda_{\infty 1} \cdot \eta_1 = \lambda_{\infty 2} \cdot \eta_2$$

$\lambda_{\infty 1}, \lambda_{\infty 2}$ — Leitfähigkeit in zwei Lösungsmitteln

η_1, η_2 — Viskositätskonstante der beiden Lösungen

In Tab. 2.3 kann man die Genauigkeit verfolgen, mit der die WALDENSche Regel für Tetraethylammoniumiodidlösungen bei 25°C und 0°C befolgt wird.

Gleichung 2.28 ergibt sich auch aus dem STOKESSchen Gesetz für die Reibungskraft \mathfrak{R} eines kugelförmigen Teilchens mit dem Radius r und der Geschwindigkeit v ; $\mathfrak{R} = 6\pi\eta \cdot r \cdot v$. Nach Gleichung (2.2) und (2.14) ist die Äquivalentleitfähigkeit bei konstanter Ladung ein Maß für v , muß also (für $r = \text{konstant}$) der Viskosität umgekehrt proportional sein. An sich ist allerdings für die Anwendung des Gesetzes von STOKES Voraussetzung, daß der Radius der Teilchen groß im Verhältnis zu dem der Teilchen des umgebenden Mediums ist. Das trifft auf die Ionen nicht ohne weiteres zu. Viele Ionen befolgen daher

die WALDENSche Regel nicht; außerdem können Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen diese Abweichungen hervorrufen (s. S. 99).

Auch die Änderung der Leitfähigkeit mit dem Druck kann zum Teil auf eine Viskositätsänderung des Lösungsmittels zurückgeführt werden; dazu kommt aber noch die Abhängigkeit von c , α und f_1 (s. S. 72) vom Druck.

Tabelle 2.3

Ionisierungsmittel	bei 25°C			bei 0°C		
	η_∞ (Pa · s)	λ_∞ (cm ² Ω ⁻¹ Val ⁻¹)	$\eta_\infty \cdot \lambda_\infty$	η_∞ (Pa · s)	λ_∞ (cm ² Ω ⁻¹ Val ⁻¹)	$\eta_\infty \cdot \lambda_\infty$
Aceton	0,000316	225	0,711	0,000397	177	0,707
Acetonitril	0,000346	200	0,692	0,000442	158	0,698
Methylalkohol	0,000580	124	0,719	0,000846	88	0,742
Nitromethan	0,000619	120	0,743	0,000829	90	0,745
Ethylalkohol	0,00108	60	0,648	0,00179	37	0,662
Benzonitril	0,00125	56,5	0,706	0,00194	35,5	0,689
Furfurol	0,00149	50	0,745	0,00248	30	0,743
Nitrobenzen	0,00182	40	0,728	0,00307	25	0,768
Benzylcyanid	0,00193	36	0,695	0,00338	19	0,642
		Mittel \approx 0,7			Mittel \approx 0,7	

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die mit steigender Temperatur stets zu beobachtende Leitfähigkeitszunahme kann nicht auf eine erhöhte thermische Bewegung der Teilchen zurückgeführt werden, da diese regellos erfolgt und einer gerichteten Bewegung sogar entgegenwirkt. Eine wesentliche Ursache für die Leitfähigkeitserhöhung ist jedoch die mit der Temperatur exponentiell erfolgende Abnahme der Viskosität:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}}$$

In wäßriger Lösung gilt annähernd eine lineare Beziehung zwischen der Äquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyte und der Temperatur:

$$\lambda_\vartheta = \lambda_{18}[1 + \Delta(\vartheta - 18)]. \quad (2.29)$$

λ_ϑ bzw. λ_{18} ist die Äquivalentleitfähigkeit bei der Temperatur ϑ bzw. 18°C. Δ ist eine Konstante, die innerhalb bestimmter Gruppen von Elektrolyten etwa den gleichen Wert besitzt:

für starke Säuren	$\Delta \approx 0,0164$
für starke Basen	$\Delta \approx 0,0190$
für Salze	$\Delta \approx 0,0220$

¹⁾ Vgl. Band 1, S. 432.