

Elektrochemie – fachliche Grundlagen

1 Fachliche Grundlagen

Im Folgenden werden einige wichtige Begriffe definiert und erläutert. Auf Ableitungen und die ausführliche Darstellung von Zusammenhängen wurde bewusst verzichtet. Für weitere Informationen sei auf die Lehrbücher der physikalischen Chemie [1], [2] und der Elektrochemie [3] verwiesen.

1.1 Zur Geschichte der Elektrochemie

Der italienische Physiker *Alessandro Volta* (1774–1827) stellte 1793 eine elektrochemische Spannungsreihe der Metalle auf. Er war dazu angeregt worden durch die Entdeckung seines Landsmanns *Luigi Galvani* (1737–1798), dass frische Froschschenkel zuckten, wenn sie mit zwei verschiedenen Metallen in Berührung kamen. Als Volta im Jahre 1800 seine „Volta'sche Säule“ beschrieb, stand eine einfache und leistungsfähige Gleichstromquelle für elektrochemische Experimente zur Verfügung. So elektrolysierten¹ die englischen Chemiker *Carlisle* und *Nicholson* verdünnte Schwefelsäure, wobei Wasserstoff am negativen und Sauerstoff am positiven Pol entwickelt wurde.

Humphry Davy (1778–1829) konnte 1807 durch Schmelzelektrolyse Natrium und Kalium isolieren, später auch Magnesium, Calcium, Strontium und Barium. Er widerlegte die Ansicht, dass Salzsäure Sauerstoff enthalte, und erkannte Chlor als Element. 1813 isolierte er Iod.

Ab 1830 untersuchte *Michael Faraday* (1791–1867) die Elektrolyse quantitativ und stellte das Gesetz auf, dass sich die Menge an zersetzter chemischer Verbindung proportional zur verwendeten Elektrizitätsmenge verhielt.

Wilhelm Hittorf (1824–1914) entdeckte, dass sich bei der Elektrolyse verschiedene Ionen unterschiedlich schnell bewegen, und bestimmte in vielen Versuchen die so genannten Überföhrungszahlen, die den Anteil der Kationen und Anionen am gesamten Ladungstransport kennzeichnen.

Friedrich Kohlrausch (1820–1910) untersuchte die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyt-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration. Diese Untersuchungen führten zum Konzept der molaren Leitfähigkeit und der Vorstellung, dass sich (in einer sehr verdünnten Lösung) die Ionen unabhängig voneinander mit ihrer jeweils eigenen Geschwindigkeit bewegen.

Svante Arrhenius (1859–1927) entwickelte eine Theorie der elektrolytischen Dissoziation, des Zerfalls von Molekülen in Ionen in der Lösung. Bei Untersuchungen von

Salz-Lösungen war festgestellt worden, dass sie mehr kleinste Teilchen enthielten als ihrer Konzentration entsprach. Er interpretierte Kohlrauschs Messungen so, dass die elektrolytische Dissoziation mit der Verdünnung ansteigt. *Wilhelm Ostwald* (1853–1932), der diese Theorie auf Säuren anwandte, leitete daraus das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz ab.

Später stellte man allerdings fest, dass viele Elektrolyte (so genannte starke Elektrolyte) vollständig dissoziiert vorliegen. Die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit muss bei diesen Lösungen also durch Wechselwirkungen zwischen den Ionen erklärt werden. *Peter Debye* (1884–1966) und *Erich Hückel* (1896–1980) entwickelten eine Theorie der Lösungen von starken Elektrolyten, die von *Lars Onsager* (1903 bis 1976) für nicht-wässrige Lösungsmittel erweitert wurde.

1.2 Elektrische Leitfähigkeit

Eine Elektrolyt-Lösung verhält sich wie ein elektrischer Leiter, dessen Leitfähigkeit durch die Beweglichkeit der Ionen bestimmt wird. Praktisch wird die Leitfähigkeit einer Elektrolyt-Lösung durch eine Widerstandsmessung bestimmt. Die Lösung wird dabei in eine Messzelle gefüllt, die mit geeigneten Elektroden ausgestattet ist. Zur Vermeidung von Komplikationen durch Elektrodenreaktionen (Polarisation) wird an die Elektroden eine Wechselspannung angelegt. Unter diesen Umständen gilt auch für Elektrolyt-Lösungen das Ohm'sche Gesetz:

$$U = I \cdot R \quad (1)$$

wobei U die angelegte Spannung, I die Stromstärke und R der elektrische Widerstand ist.

Der Widerstand eines zylinderförmigen Leiters mit der Länge l und dem Querschnitt q ist

$$R = \rho \frac{l}{q} \quad (2)$$

ρ ist der spezifische Widerstand des Leiters und vom Material des Leiters abhängig.

Man kann also der Lösung in der Messzelle einen definierten Widerstand R (Ω) zuordnen. Gebräuchlicher ist jedoch die reziproke Größe von R , der *Leitwert* L :

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{q}{l} = \kappa \cdot \frac{q}{l} \quad (3)$$

L wird in der Einheit Ω^{-1} oder S (Siemens) angegeben. $\kappa = 1/\rho$ ist die *spezifische Leitfähigkeit*, gewöhnlich angegeben in der Einheit $S \cdot \text{cm}^{-1}$. κ ist eine Eigenschaft der Elektrolyt-Lösung und hängt insbesondere von der Konzentration und der Temperatur ab.

¹ Der Begriff „Elektrolyse“ wurde erst 1832 von Faraday geprägt, ebenso die Begriffe Elektrode, Kathode, Anode, Kationen und Anionen.

Es ist allerdings nicht praktikabel, die spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolyt-Lösung nach Formel (3) aus dem Leitwert L und den geometrischen Dimensionen der Messzelle zu berechnen. Stattdessen wird der Ausdruck l/q durch die *Zellkonstante* C (angegeben in cm^{-1}) ersetzt. Die Zellkonstante wird durch Messung des Leitwerts einer Lösung mit genau bekanntem κ bestimmt. Als Eich-Lösung wird meist KCl-Lösung einer genau festgelegten Konzentration verwendet. Bei käuflichen Messzellen wird die Zellkonstante in der Regel vom Hersteller angegeben.

Damit wird die spezifische Leitfähigkeit

$$\kappa = C \cdot L \quad (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (4)$$

Man kann sich die spezifische Leitfähigkeit vorstellen als den Leitwert eines Würfels der Elektrolyt-Lösung von 1 cm Kantenlänge. Sie hängt natürlich von der Konzentration ab, d. h. von der Zahl der Ionen pro Volumeneinheit. Man bezieht die Leitfähigkeit deshalb auf die Einheit der Stoffmenge des Gelösten und definiert die *molare Leitfähigkeit* Λ_m

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (5)$$

c ist die molare Konzentration des Elektrolyten. Da die spezifische Leitfähigkeit gewöhnlich in $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben wird, die molare Konzentration jedoch in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$), ist die praktisch verwendete Beziehung zwischen κ und Λ_m

$$\Lambda_m = \frac{1000 \cdot \kappa}{c} \quad (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (5a)$$

Die molare Leitfähigkeit wäre unabhängig von der Konzentration, wenn κ genau proportional zur Konzentration des Elektrolyten wäre. Dies ist jedoch wegen der Wechselwirkung zwischen den Ionen nicht der Fall. Nach der Konzentrationsabhängigkeit von Λ_m kann man zwei Klassen von Elektrolyten unterscheiden:

Starke und schwache Elektrolyte

Starke Elektrolyte zeigen eine verhältnismäßig geringe Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit, die nach *Kohlrausch* durch folgende empirische Beziehung¹ angegeben werden kann:

$$\Lambda = \Lambda^0 - k\sqrt{c} \quad (6)$$

Die molare Leitfähigkeit starker Elektrolyte nimmt also mit abnehmender Konzentration zu und strebt für unendliche Verdünnung dem Grenzwert Λ^0 zu. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass starke Elektro-

lyte in Lösung zwar vollständig in Ionenform vorliegen, dass aber bei zunehmender Konzentration zunehmende interionische Wechselwirkungen die Beweglichkeit der Ionen verringern und damit die Leitfähigkeit herabsetzen.

Man kann den Grenzwert Λ^0 als Summe aus zwei (bei unendlicher Verdünnung voneinander unabhängigen) Beiträgen der Kationen und Anionen formulieren, den Ionenleitfähigkeiten

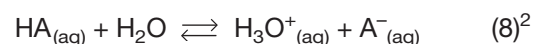
$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \cdot \lambda_+^0 + \nu_- \cdot \lambda_-^0 \quad (7)$$

(*Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung*).

ν_+ und ν_- sind die Zahlen der Kationen und Anionen pro Formeleinheit des Elektrolyten (z. B. $\nu_+ = \nu_- = 1$ für HCl, NaCl und CuSO_4 , aber $\nu_+ = 1$ und $\nu_- = 2$ für MgCl_2).

λ_+^0 und λ_-^0 hängen mit der Beweglichkeit der Einzelionen zusammen und sind normalerweise verschieden groß. Die Aufteilung von Λ_m^0 in λ_+^0 und λ_-^0 ist mit einfachen Leitfähigkeitsmessungen nicht möglich, sondern erfordert zusätzliche Messungen von Überführungszahlen oder Wanderungsgeschwindigkeiten.

Schwache Elektrolyte sind in Lösungen nicht vollständig ionisiert. Dazu gehören z. B. schwache Säuren wie Essigsäure oder schwache Basen wie Ammoniak. Ihre molare Leitfähigkeit ist viel stärker von der Konzentration abhängig als die der starken Elektrolyte, da sich das Gleichgewicht



mit steigender Verdünnung nach rechts verschiebt. Bei sehr großer Verdünnung sind also auch schwache Elektrolyte praktisch vollständig ionisiert!

Abbildung 1.2/1 zeigt Λ aufgetragen gegen $\sqrt{c}$ für einen typischen starken Elektrolyten (H_2SO_4 , Kurve 1) und einen schwachen Elektrolyten (Essigsäure, Kurve 2).

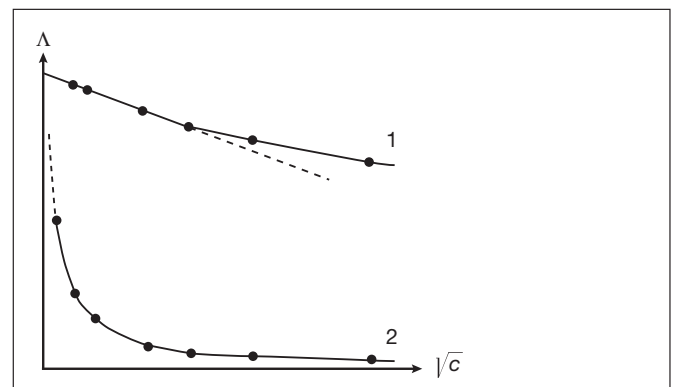


Abb. 1.2/1: Λ aufgetragen gegen $\sqrt{c}$ für H_2SO_4 (Kurve 1) und Essigsäure (Kurve 2)

¹ Diese Beziehung gilt nur für verdünnte Lösungen (bis etwa 0,01 Mol/L). Bei höheren Konzentrationen beobachtet man Abweichungen von der linearen Beziehung zwischen Λ und $\sqrt{c}$.

² Das Symbol (aq) bedeutet eine hydratisierte Spezies in wässriger Lösung. Es wird im Folgenden der Einfachheit halber weggelassen.