

5.1 Fachliche Informationen

von Ekkehard Müller, Gießen

5.1.1 Problematik

Die Elektrolyse von Wasser oder Schwefelsäure wird im Chemieunterricht meist sehr vereinfacht behandelt, indem man sich nur für die entstandenen Produkte interessiert.

Die Frage, wieso Wasser, das fast ausschließlich aus ungeladenen Molekülen besteht, überhaupt elektrolytisch zerlegt werden kann wird in der Regel umgangen durch den Hinweis: „es wird durch Zusätze (Schwefelsäure, Kalilauge) leitfähig gemacht“. Die Beteiligung der Ionen des zugesetzten Elektrolyten bleibt i. A. unberücksichtigt.

Dies erscheint als eine Art „didaktischer Reduktion“ zulässig, denn die tatsächlich ablaufenden Prozesse sind recht komplex und daher zur Diskussion im normalen Unterricht wenig geeignet, sie sollen dennoch im Folgenden zur Information des Lehrers kurz erörtert werden.

Der Ablauf der Elektrolyse wird insbesondere durch die angelegte Spannung, die auftretende Stromstärke und die Elektrodenmaterialien beeinflusst.

5.1.2 Leitfähigkeit

Die bei einer Elektrolyse verwendeten Flüssigkeiten (Elektrolyte) müssen leitfähig sein, bei höherer Leitfähigkeit läuft die Elektrolyse schneller ab. Die Leitfähigkeit einer Elektrolysezelle hängt ab von dem Elektrodenabstand, der Elektrodenfläche, der Ionenkonzentration, der Art der Ionen und der Temperatur.

Der Widerstand eines Leiters R ist definiert als $R = U/I$. Die Einheit ist 1Ω . Unter *Leitfähigkeit* L versteht man den Kehrwert des Widerstands, also I/U mit der Einheit $1 \Omega^{-1} = 1 \text{ Siemens}$. Aus der Leitfähigkeit lässt sich die *spezifische Leitfähigkeit* κ (Einheit $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) berechnen nach der Formel

$$L = \frac{A}{l} \cdot \kappa \quad (A = \text{Querschnittsfläche, } l = \text{Leiterlänge})$$

κ , der Kehrwert des spezifischen Widerstands ρ , ist für einen Stoff charakteristisch.

Beispiele für κ (Lösungen $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

	H ₂ O	NaCl	KOH	H ₂ SO ₄
κ	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$0,744 \cdot 10^{-1}$	$0,184 \cdot 10^{-1}$	$0,366 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

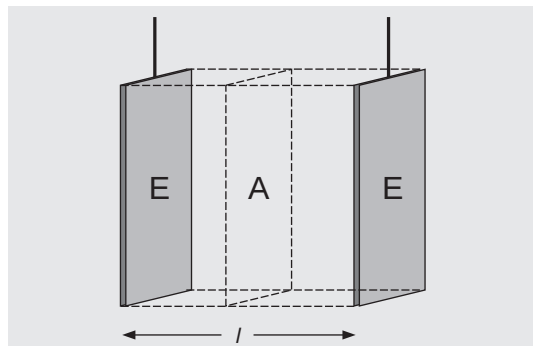


Abb. 5.1/1: Zur Definition der spezifischen Leitfähigkeit L (E = Elektroden, l = Elektrodenabstand, A = Querschnittsfläche)

Erklärt wird die elektr. Leitung der Elektrolyte durch die Bewegung von sowohl positiven wie auch negativen Ladungen (Ionen) im elektrischen Feld. Diese Ionenbewegung ist nicht geradlinig sondern eine Zickzackbewegung, verursacht durch Zusammenstöße mit den Teilchen der Lösung. Die Bewegung wird gebremst durch Reibung, insbesondere durch die Hydrathülle. Da die Elektrodenoberflächen bei Gleichspannung durch chemische Reaktionen (Polarisation) verändert werden (s. 5.1.5), kann man genaue Werte der Leitfähigkeit nur durch Anlegen von Wechselspannung genügend hoher Frequenz (1–4 kHz) erhalten.

Um verschiedene Ionen zu vergleichen, ermittelt man aus der spez. Leitfähigkeit und der Konzentration die *Äquivalentleitfähigkeit* Λ (in der neueren Literatur verwendet man auch den Begriff der *molaren Leitfähigkeit*). Für binäre Elektrolyte (Verhältnis Kationen/Anionen = 1 : 1) gilt:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z \cdot c}$$

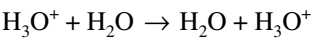
(c = Konzentration, z = elektrochemische Wertigkeit, d.h. Anzahl der Ladungen eines Kations bzw. Anions)

Durch Extrapolation rechnet man die Werte von Λ in Λ_∞ um, wobei Λ_∞ die Äquivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung bedeutet (Einheit $\text{m}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Da bei Elektrolyten die Leitfähigkeit sowohl von Anionen wie Kationen herrührt, lässt sich Λ_∞ in Werte für Anionen und Kationen aufteilen. Diese spezifischen Werte charakterisieren den Beitrag der einzelnen Ionen an der Stromleitung.

Tab. 5.1.1: Äquivalentleitfähigkeit für einige häufige Ionenarten

Kation	Λ_∞ (in $10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	Anion	Λ_∞ (in $10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
$\text{H}^+ \cong \text{H}_3\text{O}^+$	349	OH^-	198
Li^+	38	F^-	55
Na^+	50	Cl^-	76
K^+	73	Br^-	78
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	59	NO_3^-	71
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	63	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	79

Diese Werte charakterisieren die Beweglichkeit der Ionen. Es fällt auf, dass H^+ bzw. H_3O^+ und OH^- -Ionen eine um eine Größenordnung höhere molare Leitfähigkeit besitzen. Dies rührt daher, dass hierbei z.B. für ein von links eintretendes H_3O^+ -Ion auf der rechten Seite dafür ein anderes H_3O^+ -Ion die Lösung verlässt, weil in der Lösung die betreffenden Teilchen in einer Art Domino-Effekt durch Austauschreaktionen mit den Wassermolekülen reagieren und so formal ihre Lage fortwährend ändern, z. B.:



Für andere Ionen ist ein solcher Effekt nicht möglich. Für Ionen mit höherer Ladung würde man eine größere Beweglichkeit im elektrischen Feld erwarten. Das ist aber nicht der Fall, da dieser Effekt durch einen größeren Hydratmantel ausgeglichen wird, der eine Behinderung der Bewegung bewirkt. Auch kleine Ionen (z. B. Li^+) haben eine geringe Beweglichkeit, da sie stärker hydratisiert sind.