

# 1

## Grundlagen, Definitionen und Begriffe

### 1.1 Ionen, Elektrolyte und die Quantelung der elektrischen Ladung

In Festkörperkristallen wie z. B. NaCl sind elektrische Ladungen an den Gitterbausteinen lokalisiert. Die Plätze des Kristallgitters werden also nicht von (neutralen) Atomen, sondern von negativ geladenen Chlor- und positiv geladenen Natriumteilchen eingenommen (Abb. 1.1, linker Teil). Ein derartiger Festkörper wird praktisch nur durch die zwischen den elektrisch geladenen Gitterbausteinen wirkenden *elektrostatischen* Kräfte zusammengehalten (*Coulombsches Gesetz*):

$$K = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r^2} \quad (1.1)$$

( $K$ : elektrostatische Anziehungskraft;  $r$ : Abstand der Ladungen  $q_1$  und  $q_2$ ;  $\varepsilon$ : Dielektrizitätskonstante).

Wegen der geringen Abstände im Kristallgitter nimmt diese sog. Coulombkraft sehr große Werte an, so daß zur Auflösung der Gitterstruktur hohe Energiebeträge nötig sind, erkennbar am hohen Schmelzpunkt des Natriumchlorids von 801 °C. Bringt man den festen Kristall in ein Lösungsmittel (z. B. Wasser) ein, so werden die Anziehungskräfte durch die Änderung der Dielektrizitätskonstanten von  $\varepsilon_{\text{Vakuum}} = 1$  auf  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,3$  (bei 25 °C in homogener Phase) geschwächt. Nun ist sehr viel weniger Energie notwendig um die einzelnen Gitterbausteine voneinander zu lösen und so im Lösungsmittel frei bewegliche, geladene Atome zu bilden: Das Salz dissoziiert zu *Ionen* (von griechisch Ion – der Wanderer).

Die dem System innewohnende Wärmeenergie reicht jedoch allein nicht aus, um (unter Abkühlung) den Bedarf an Dissoziationsenergie zu decken. Entscheidend für die Dissoziation einer Verbindung in Wasser ist vielmehr, daß infolge des Dipolcharakters der Wassermoleküle diese sich an die Ionen anzulagern vermögen (*Hydratation*, allg. *Solvatation*). Die hierbei freiwerdende Solvatationsenergie liefert den wesentlichen Beitrag<sup>1)</sup> zum Aufbrechen der Ionenbindung zwischen positiv und negativ

1) Ist der Betrag der Solvatationsenergie größer als die Dissoziationsenergie, so erwärmt sich die Flüssigkeit (etwa beim Lösen von konzentrierter Schwefelsäure in Wasser). Bei der Lösung von Salzen liegt die Solvatationsenergie meist etwas niedriger als die Dissoziationsenergie – die Lösung kühlt sich ab.

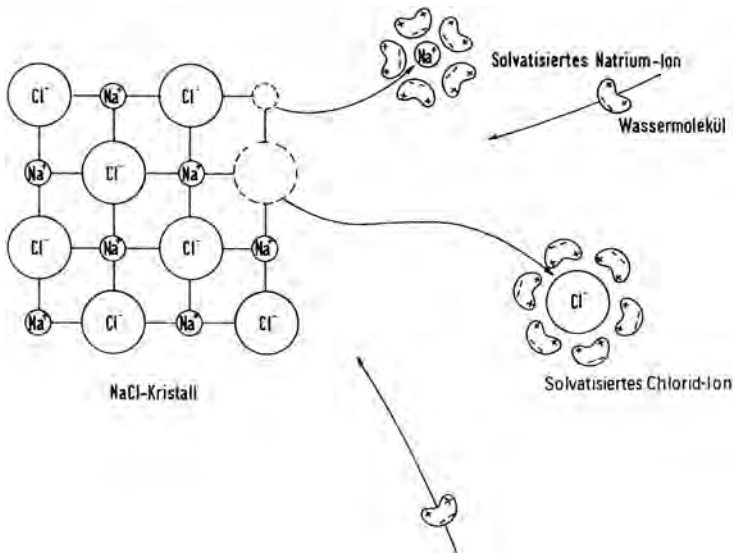


Abb. 1.1 Ionensolvatation bei der Auflösung eines NaCl-Kristalls in Wasser (zweidimensionale Darstellung).

geladenen Gitterbausteinen. Positiv und negativ geladene Ionen sind also in wässriger Lösung mit einer Hülle von Wasserdipolen (Hydrathülle, vgl. Abschn. 2.3.4) umgeben (Abb. 1.1, rechter Teil).

Chemische Verbindungen, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand zu Ionen dissoziiert sind, werden *Elektrolyte* genannt. Das beschriebene Beispiel einer Elektrolytlösung bezieht sich auf die Dissoziation von NaCl, einem sog. 1–1-wertigen Elektrolyten, bei welchem die beiden entstehenden Ionen (Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>) jeweils eine *elektrische Elementarladung*<sup>2)</sup> tragen. Bei Zerfall mehrwertiger Elektrolyte können mehr als zwei Ionen pro Elektrolytteilchen und Ionen mit mehr als einer Elementarladung entstehen (Ionenladung  $\pm ze_0$ , wobei die Ionenwertigkeit  $z$  eine ganze Zahl ist). Als Beispiel sei die Dissoziation von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 2 Na<sup>+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> genannt.

Die Absolutzahl der pro Elektrolytteilchen bei dessen Dissoziation freigesetzten positiven oder negativen Ladung wird als Äquivalentzahl  $n_e$  bezeichnet ( $n_e = z^+ n^+ = z^- n^-$ ;  $z^+$  und  $z^-$ : Wertigkeiten der positiv bzw. negativ geladenen Ionen;  $n^+$  und  $n^-$ : Zahl der pro Elektrolytteilchen entstehenden entsprechend geladenen Ionen;  $n_e^{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2$ ).

2) Elektrische Elementarladung (Ladung eines Elektrons):  $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19}$  A s. Der Nachweis der Quantelung der elektrischen Ladung, d. h. die Existenz freier elektrischer Ladungen nur in Beträgen von  $e_0$  oder dessen ganzzahligen Vielfachen, wurde von *Millikan* durch seinen berühmten Öltröpfchenversuch gegeben. Näheres hierzu siehe Lehrbücher der Physik.

## 1.2

## Übergang von Elektronen- zu Ionenleitung in einer elektrochemischen Zelle

Setzt man die in einer Elektrolytlösung befindlichen Ionen dem Einfluß eines elektrischen Feldes der Feldstärke  $E$  aus, so wirkt auf sie die Kraft

$$K = ze_0E \quad (1.2)$$

was je nach Vorzeichen der Ionenladung zu einer Bewegung in Richtung oder gegen die Richtung des elektrischen Feldes führt. Diese Ionenbewegung bedeutet den Transport elektrischer Ladung, also den Fluß eines elektrischen Stromes durch die Elektrolytlösung (*Ionenleiter*).

Ein auf eine Elektrolytlösung einwirkendes elektrisches Feld kann in einfacher Weise durch zwei in die Lösung eintauchende *Elektronenleiter* (freibewegliche Elektronen enthaltende Festkörper oder Flüssigkeiten, z. B. Metalle, Kohlenstoff, Halbleiter) erzeugt werden, wenn man – etwa durch Anschluß einer Gleichspannungsquelle – zwischen den in die Lösung eintauchenden sog. *Elektroden* eine elektrische Potentialdifferenz erzeugt.

In Abb. 1.2 ist die beschriebene *elektrochemische Zelle* durch einen Widerstand, einen Strommesser, eine Gleichstromquelle und einen äußeren Leiterkreis zu einer kompletten Versuchsanordnung vervollständigt. Die Elektrolytlösung sei durch Auflösung von  $\text{CuCl}_2$  in Wasser entstanden (dissoziative Bildung von einem  $\text{Cu}^{2+}$ - und zwei  $\text{Cl}^-$ -Ionen), als Elektrodenmaterial dient ein inertes Metall, z. B. Platin.

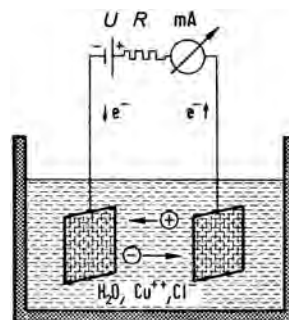
Bei Stromfluß bewegen sich die negativ geladenen Chlorid-Ionen zur positiven Elektrode und die positiv geladenen Kupfer-Ionen zur negativen Elektrode. An der Phasengrenze Ionenleiter/Elektronenleiter werden dann die an der negativen Elektrode ankommenden Kupfer-Ionen zu metallischem Kupfer entladen, wobei Elektronen von der Elektrode abgegeben werden:



An der positiven Elektrode hingegen geben die Chlorid-Ionen Elektronen an den Elektronenleiter ab, es bildet sich nach

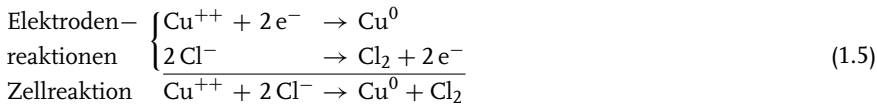


gasförmiges Chlor.



**Abb. 1.2** Elektrochemische Zelle zur Elektrolyse einer wäßrigen  $\text{CuCl}_2$ -Lösung. –  $U$  Gleichspannung,  $R$  Widerstand, mA Strommesser.

Man erkennt damit den grundlegenden Unterschied zwischen einem durch Ionenwanderung bewirkten Ladungstransport durch Elektrolytlösungen und durch einen infolge Elektronenleitung bewirkten Stromfluß: die *Elektronenleitung* läßt den Leiter (z. B. Metalldraht) unverändert zurück, im *Ionenleiter* hingegen kann der Stromfluß eine Veränderung bewirken. Diese Veränderung besteht hier einmal in der Erzeugung von Konzentrationsdifferenzen (die  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen wandern in Abb. 1.2 nach links, die  $\text{Cl}^-$ -Ionen nach rechts). Zum anderen ändert sich auch die Gesamtelektrolytkonzentration, da Kupfer(II)-chlorid aus der Lösung entfernt wird: aus der Addition der beiden *Elektrodenreaktionen* Gl. (1.3) und (1.4) zur sog. Bruttoumsatzformel folgt<sup>3)</sup>:



An dieser Stelle sei betont, daß ein – den vorstehenden Überlegungen zugrundeliegender – stationärer Gleichstrom durch einen Ionenleiter prinzipiell nur dann möglich ist, wenn an der Phasengrenze Elektronenleiter/Ionenleiter Elektrodenreaktionen ablaufen, in denen zwischen beiden Phasen elektrische Ladungen ausgetauscht werden. Ein stationärer Wechselstrom kann hingegen auch dann durch einen Ionenleiter fließen, wenn *keine* Elektrodenreaktionen ablaufen (Näheres s. Abschn. 2.1.2).

### 1.3

#### Elektrolysezelle – galvanisches Element, Zersetzungsspannung – elektromotorische Kraft

Ersetzt man in der elektrochemischen Zelle der Abb. 1.2 den Elektrolyt  $\text{CuCl}_2$  durch den in wäßriger Lösung zu Wasserstoff-Ionen (Protonen)  $\text{H}^+$  und Chlorid-Ionen  $\text{Cl}^-$  dissoziierenden Chlorwasserstoff  $\text{HCl}$ , so wird bei Stromfluß an der positiven Elektrode wiederum Chlor abgeschieden. An der negativen Elektrode werden entsprechend (hydratisierte) Protonen<sup>4)</sup>  $\text{H}_3\text{O}^+$  zu Wasserstoff entladen:  $\text{HCl}$  wird elektrochemisch in seine Bestandteile zerlegt.



Die elektrochemische Zerlegung einer Substanz durch Stromzufuhr heißt *Elektrolyse* (Umwandlung elektrischer in chemische Energie). Für einen deutlichen Anstieg des Stromes durch die Elektrolysezelle muß die Spannung zwischen den Elektroden, die sog. *Klemmenspannung*  $E_{\text{K}}$ , einen bestimmten Betrag, die sog. *Zersetzungsspannung*

3) Die an einer Elektrodenoberfläche ablaufenden Elektrodenreaktionen werden stets unter Einbeziehung der beteiligten Elektronen niedergeschrieben. Demgegenüber ist die Bruttoumsatzformel – auch Zellreaktion genannt – stets elektroneutral.

4) Freie Protonen existieren in wäßrigen Lösungen nicht. Sie sind stets an eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel angelagert. Diese Tatsache wird durch die Schreibweise  $\text{H}_3\text{O}^+$  angedeutet. Näheres hierzu in Abschn. 2.3.5.

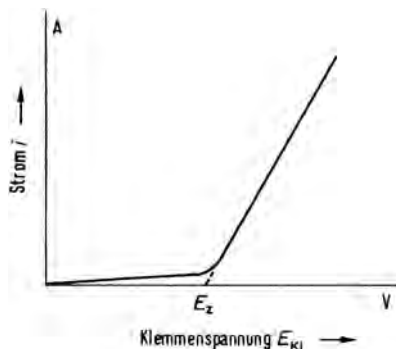


Abb. 1.3 Elektrolysestrom  $i$  als Funktion der Klemmenspannung  $E_{Kl}$ ,  $E_z$  Zersetzungsspannung.

$E_z$ , überschreiten<sup>5)</sup>. Die Zersetzungsspannung beträgt für wäßrige HCl der Konzentration 1,2 mol/L 1,37 V bei 25 °C (Abb. 1.3), sie liegt auch bei anderen Elektrolysen in dieser Größenordnung (1 bis 4 V).

Nach dem Massenwirkungsgesetz ( $K = k_f/k_b$ ;  $K$ : Reaktionsgleichgewichtskonstante,  $k_f$  und  $k_b$ : Geschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion) sollten an den Elektroden der Abb. 1.2 auch die zu Gl. (1.6) umgekehrten Reaktion



möglich sein.

Tatsächlich beobachtet man bei Beenden der Elektrolyse durch Unterbrechen des von der Batterie zur Zelle führenden Leiterkreises zwischen den Elektroden der Zelle eine Potentialdifferenz von etwa 1 V und bei leitender Verbindung der Elektroden nur über Widerstand und Strommesser einen in den Leiterkreis abgegebenen Stromfluß. Dieser Stromfluß wird verursacht durch den unter Elektronenabgabe ablaufenden Verbrauch von Wasserstoff; die an die Elektrode abgegebenen Elektronen fließen durch den äußeren Leiterkreis zur Gegenelektrode, wo sie bei der Umsetzung des Chlors verbraucht werden. Der zu beobachtende Strom wird allerdings sehr schnell versiegen, da die geringen (bei der vorhergehenden Elektrolyse) in der Elektrolytlösung gelösten Gasmengen schnell verbraucht sind. Führt man den Elektroden ständig Wasserstoff und Chlor von außen zu (Abb. 1.4), so bleibt der Strom zeitlich konstant; der Zelle kann kontinuierlich elektrische Energie entnommen werden.

Elektrochemische Zellen, an deren Elektroden Reaktionen freiwillig unter Stromlieferung ablaufen, werden als *galvanische Elemente* bezeichnet (Direktumwandlung chemischer in elektrischer Energie). Die hierbei ohne Stromfluß (hoher Widerstand des Spannungsmessers) an den Polen des galvanischen Elements beobachtete Klemmenspannung bezeichnet man als *elektromotorische Kraft*  $E_0$  (auch EMK).

5) Begründung und thermodynamische Behandlung dieser Erscheinung erfolgt in Abschn. 3.1.1, vgl. aber auch Abschn. 3.1.9.

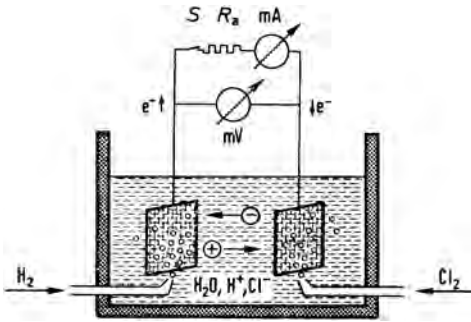


Abb. 1.4 Galvanisches  $H_2/Cl_2$ -Element. – mV Spannungsmesser, mA Strommesser,  $R_a$  Außenwiderstand, S Schalter.

Unabhängig davon, ob man eine Elektrolyse oder ein galvanisches Element betreibt, wird diejenige Elektrode als *Kathode* bezeichnet, an welcher negative Ladung in die Elektrolytlösung eintritt (etwa  $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ ), oder, was einem gleichsinnigen Transport elektrischer Ladung entspricht, positive Ladung die Lösung verläßt (etwa  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$  oder  $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2$ ). In beiden Fällen gibt die Kathode an die abreagierende Spezies Elektronen ab, leitet also einen Reduktionsvorgang ein. Umgekehrtes Verhalten zeigt die *Anode*: hier verläßt negative Ladung die Lösung (etwa  $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ ) oder positive Ladung tritt in die Lösung ein ( $2H_2O + H_2 \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^-$ ). Die Anode nimmt also von den abreagierenden Stoffen Elektronen auf, sie bewirkt eine Oxidation der umgesetzten Spezies.

Man mache sich anhand der gegebenen Reaktionsgleichung klar, daß bei unserem Beispiel im Falle der Elektrolyse die wasserstoffentwickelnde Elektrode, im Falle des galvanischen Elements jedoch die chlorverbrauchende Elektrode Kathode ist.

Da bei der Elektrolyse von Lösungen die positiven Ionen stets zur Kathode wandern, werden positive Ionen als *Kationen* bezeichnet. Negative Ionen tragen dementsprechend die Bezeichnung *Anion*. Die Lösungen im Kathodenraum bzw. Anodenraum einer elektrochemischen Zelle heißen Katholyt bzw. Anolyt.

Beim Stromfluß sinkt die Klemmenspannung eines galvanischen Elementes (Abb. 1-5); sie teilt sich auf in den Spannungsabfall am Innenwiderstand  $R_i$  des Elementes und am Außenwiderstand  $R_a$ :

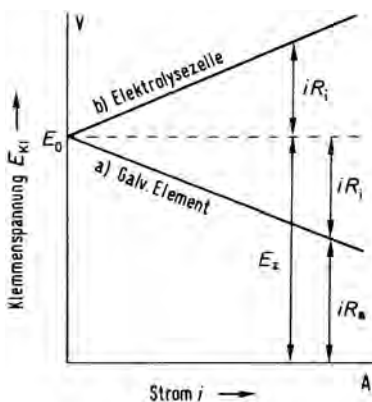


Abb. 1.5 Klemmenspannung  $E_{Kl}$  gegen Strombelastung  $i$  (a) eines galvanischen Elementes, (b) einer Elektrolysezelle. –  $E_0$  Klemmenspannung ohne Belastung („Elektromotorische Kraft“ EMK),  $E_z$  Zersetzungsspannung,  $R_i$  Innenwiderstand des Elementes bzw. der Elektrolysezelle,  $R_a$  Außenwiderstand.

$$\begin{aligned} E_0 &= i R_i + i R_a \\ E_{\text{Kl}} &= E_0 - i R_i \end{aligned} \quad (1.8)$$

Wie eine einfache Rechnung zeigt, erhält man die maximale Leistung einer galvanischen Zelle bei  $E_{\text{Kl}} = 1/2 E_0$ <sup>6)</sup>.

Im Falle des erzwungenen Stromflusses durch eine Elektrolysezelle addiert sich der Spannungsabfall am inneren Widerstand der Zelle  $i \cdot R_i$  zur Zersetzungsspannung  $E_Z$ , die Klemmenspannung  $E_{\text{Kl}}$  steigt mit wachsendem Strom:

$$E_{\text{Kl}} = E_Z + i R_i \quad (1.9)$$

## 1.4

### Faradaysche Gesetze — Coulometer

Ordnet man – wie in den Vorabschnitten dargelegt – jedem Ion die elektrische Ladung  $\pm z \cdot e_0$  zu und bedenkt, daß der Elektronenfluß  $i_e$  im äußeren Stromkreis gleich dem Ionenfluß  $i_i$  positiver und negativer Ionen ist, so muß die an einer Elektrode umgesetzte Masse  $m$  eines Stoffes proportional zur zwischen Ionenleiter und Elektronenleiter ausgetauschten Ladungsmenge  $Q = i \cdot t$  (Ladungsmenge = Strom · Zeit in A s) sein:

$$m = \text{const } Q = \text{const } i \cdot t \quad (1.10)$$

Werden beim Ladungsaustausch an einer Elektrode so viele einwertige Ionen abgeschieden, daß sich als abgeschiedene Stoffmenge gerade 1 mol ergibt, so beträgt die hierfür notwendige Ladungsmenge  $Q = N_A \cdot e_0 = 96485 \text{ A s}$ <sup>7)</sup>. Für die Abscheidung von 1 mol  $z$ -fach geladener Teilchen werden dementsprechend  $z \cdot 96485 \text{ A s}$  benötigt. Mit der molaren Masse  $M$  des Silbers von 107,88 g/mol errechnet man damit unter Berücksichtigung von  $z = 1$  für die von 1 A s abgeschiedene Silbermenge (= *elektrochemisches Äquivalent* des Silbers):

$$\frac{M}{z \cdot 96485} = \frac{107,88}{96485} = 1,118 \text{ mg A}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1.11)$$

worin  $M/z$  die molare Masse eines Ionen-Äquivalents (molare Masse dividiert durch die Ionenladung) des betrachteten Stoffes ist.

Aus Gl. (1.11) folgt für das Verhältnis der durch gleiche Elektrizitätsmengen abgeschiedenen Massen unterschiedlicher Stoffe (Index 1 und 2)

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} \quad (1.12)$$

6) Die Leistung  $N$  der Zelle ist  $E_{\text{Kl}} \cdot i$ ; setzt man  $i R_i = x E_0$ , so wird  $E_{\text{Kl}} \cdot i = (1-x)x \frac{E_0^2}{R_i} = N(x)$ ;

$\frac{dN}{dx} = 0$  für  $x = 1/2$  ergibt als Bedingung  $i R_i = i R_a = 1/2 E_0$ .

7) Genaue Werte:  $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $e_0 = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$ ,  $N_A \cdot e_0 = 96485,309 \text{ A s}$  (nach *CRC Handbook, Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> Ed. (1992/93)).

d. h., verschiedene Stoffe werden durch gleiche Elektrizitätsmengen im Verhältnis der molaren Massen ihrer Ionen-Äquivalente abgeschieden.

Die Beziehungen Gl. (1.10) und Gl. (1.12) werden nach Faraday, der diese Gesetze erstmalig aussprach (1833), als 1. und 2. *Faradaysches Gesetz* bezeichnet, die Größe  $96485 \text{ As mol}^{-1}$  wird Faraday zu Ehren als Faraday-Konstante bezeichnet. Faraday fand seine Gesetze rein experimentell und schloß aus ihnen auf die von uns an dieser Stelle bereits vorausgesetzte Quantelung der Ionenladungen.

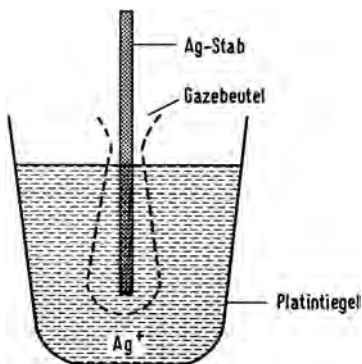
Die von Faraday gefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich zur Bestimmung der durch einen Stromkreis geflossenen Ladungsmengen benutzen, wenn man in den Leiterkreis eine Elektrolysezelle schaltet und die abgeschiedenen Stoffmengen bestimmt. Zur Messung eignet sich z. B. die kathodische Abscheidung von Metallionen zu einem Metallüberzug (etwa auf einer Platinelektrode) oder als Amalgam (an einer Quecksilberelektrode). Aus der Masse und dem elektrochemischen Äquivalent des abgeschiedenen Stoffes ist dann die Strommenge nach

$$Q = \frac{m}{M/zF} \text{ A s} \quad (1.13)$$

bestimmbar.

In der Praxis benutzt man zur Strommengenbestimmung häufig das besonders genau arbeitende sog: Silbercoulometer (die Strommenge A s wird auch als *Coulomb* bezeichnet,  $1 \text{ A s} = 1 \text{ C}$ ).

Ein Silbercoulometer besteht im Prinzip aus einem Platintiegel, der mit ca. 30%iger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gefüllt ist, und einem in die Lösung eintauchenden Silberstab. Verbindet man den Tiegel mit dem negativen und den Stab mit dem positiven Pol des vorhandenen Leiterkreises, so scheidet sich an der Kathode (Tiegelinnenseite) nach Maßgabe der Gl. (1.13) ein Silberüberzug ab ( $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$ ), während an der Anode (Stab) Silber in Lösung geht ( $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ ). Ein um den Stab angeordneter Auffangbeutel soll dabei verhindern, daß bei der Silberauflösung eventuell aus dem Stab herausfallende Metallteilchen die Bestimmung der im Tiegel abgeschiedenen Silbermenge verfälschen (Abb. 1.6). Bei einwandfreier Versuchsdurchführung werden pro A s die bereits erwähnten 1,118 mg Silber abgeschieden.



**Abb. 1.6** Schematischer Aufbau eines Silbercoulometers zur Bestimmung von Elektrizitätsmengen.



Ein ebenfalls für die Praxis geeignetes Meßgerät – vorzugsweise zur Bestimmung kleiner Strommengen – ist das sog. Knallgascoulometer. Hierbei wird Wasser durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ionisch leitend gemacht und zwischen zwei Platinelektroden elektrolysiert (Kathode:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ; Anode:  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ ; Zellreaktion:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ); die entstandene Knallgasmenge wird volumetrisch bestimmt<sup>8)</sup>.

Selbstverständlich braucht der Strom während der Messung nicht konstant zu sein; die abgeschiedene Stoffmenge ist dann proportional zum Integral des Stromes über die Zeit. In der modernen Meßtechnik wird  $Q = \int i dt$  durch eine genaue Strommessung und elektronische Integration bestimmt und direkt angezeigt.

Genaue Ladungsmessungen sind vor allem bei der *Coulometrie* erforderlich. Hierbei handelt es sich um ein Analysenverfahren, in welchem entweder der maßanalytisch zu bestimmende Stoff selbst elektrochemisch umgesetzt wird oder in welchem eine zur Titration benutzte Spezies durch Elektrolyse hergestellt wird (vgl. Kap. 10).

## 1.5

### Maßsysteme und Meßgrößen

Die in der Elektrochemie auftretenden Meßgrößen sind *Stromstärke*, *Strommenge* (elektrische Ladung) und *Spannung* (elektrische Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten). Häufig wird anstelle der Stromstärke die auf die Elektrodenoberfläche bezogene Stromdichte  $j$  benutzt.

Die Festlegung der in den Vorabschnitten bereits benutzten Einheiten *Ampere* (A) und *Amperesekunde* (As) für Strom und Ladung erfolgt im von uns bevorzugten „praktischen internationalen elektromagnetischen Maßsystem“ über das im Vorabschnitt eingeführte Silbercoulometer (1,118 mg niedergeschlagenes Silber für 1 As). Die Einheit der Stromdichte wird zumeist in  $\text{mA cm}^{-2}$ ,  $\text{A cm}^{-2}$  oder (technisch)  $\text{kA m}^{-2}$  angegeben. Die Einheit *Volt* (V) der elektrischen Spannung ist in diesem System durch die elektromotorische Kraft des sog. Weston-Normalelements<sup>9)</sup> festgelegt, welche bei 20 °C genau 1,01830 V beträgt. Die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  ist die räumliche Änderung der Spannung (Gradient des elektrischen Potentials;  $\vec{E} = -\text{grad } \varphi$ , Einheit  $\text{V cm}^{-1}$ ).

Der Zusammenhang zwischen der durch einen Leiter fließenden elektrischen Stromstärke  $i$  und der an dessen Enden angelegten Potentialdifferenz (Spannung  $U$ ) ist

$$U = i R \quad (1.14)$$

wobei die von der Art des Leitermaterials abhängige Größe  $R$  als *Widerstand* bezeichnet wird. Als Einheit für den Widerstand wird das *Ohm* ( $\Omega$ ) =  $1\text{ V A}^{-1}$  benutzt.

8) Man erkennt an diesem Beispiel, daß die vorwiegend den Ladungstransport durch die Lösung bewirkenden Ionen (hier  $\text{Na}^+$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ ) nicht unbedingt an den Elektroden umgesetzt werden müssen.

9) Spezielles, leicht herstellbares galvanisches Element, welches dem oben genannten Wert gut reproduzierbar einstellt (Beschreibung im Abschnitt 3.1.11).

Eichnormal ist hier ein Quecksilberfaden von  $1 \text{ mm}^2$  Querschnitt und  $106,300 \text{ cm}$  Länge bei  $0^\circ\text{C}$  und  $1013,25 \text{ mbar}$  Luftdruck, durch den nach Anlegen von  $1 \text{ V}$  genau  $1 \text{ A}$  fließt. Wie bereits Ohm fand, ist der Widerstand  $R$  für einen homogenen Leiter dessen Länge  $l$  direkt und dessen Querschnittsfläche  $A$  umgekehrt proportional:

$$R = \varrho \frac{l}{A} \quad (1.15)$$

Hierin wird  $\varrho$  als *spezifischer Widerstand* bezeichnet;  $\varrho$  gibt den Widerstand eines Leitermaterials von  $1 \text{ cm}^2$  Querschnitt und  $1 \text{ cm}$  Länge an<sup>10)</sup>, als Einheit des spezifischen Widerstandes erhält man aus Gl. (1.15)  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

*Konzentrationen* – in diesem Buch sind, abgesehen von S. 67f., immer molare Konzentrationen (Stoffmengenkonzentrationen) gemeint – sind die Quotienten aus den Stoffmengen der gelösten Stoffe und den Volumina der entstehenden Lösungen, die gewöhnlich in Litern  $L$  (Größensymbol für die Konzentration  $c$ ), gelegentlich auch in Kubikzentimetern (Konzentrationsymbol  ${}^1c$ ) angegeben werden, z. B.:  $c(\text{CaCl}_2) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  oder  ${}^1c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ . Dabei wird die Stoffmenge auf die (undissoziierten) Teilchen des Elektrolyten bezogen.

Daneben wird auch noch die Äquivalentkonzentration verwendet, die auf Ionen-Äquivalente bezogen wird. Beispielsweise sind die Äquivalentkonzentrationen der vorhin genannten Lösungen  $c(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2) = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  und  ${}^1c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ . Der Gebrauch der alten Einheiten „Molarität“ und „Normalität“ soll unterbleiben. (Näheres hierzu s. W. Kullbach: *Mengenberechnungen in der Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1980.)

Der nur an wenigen Stellen dieses Buches erforderliche Übergang von elektrischen zu mechanischen Einheiten (z. B. bei der Bestimmung des Radius eines Ions aus seiner elektrischen Ladung und seiner Wanderungsgeschwindigkeit) erfolgt über die Identität  $1 \text{ V A s}$  ( $1 \text{ Wattsekunde}$ , Einheit der elektrischen Arbeit) =  $1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  ( $1 \text{ Joule}$ , Einheit der mechanischen Arbeit).

Aus der Elektrostatik stammende Formeln (etwa Gl. (1.1) und (2.37)) sind aus Gründen der Einfachheit des Aufbaus in cgs-Schreibweise angegeben.

Die Neueinführung des von der Generalkonferenz für Maß- und Gewicht beschlossenen Internationalen Einheitensystems (sog. *SI-System* mit den Basiseinheiten Meter, Kilogramm, Sekunde, Ampere und Mol sowie Kelvin und Candela) wirkt sich auf dem Gebiet Elektrochemie, wie oben erwähnt, insbesondere durch Wegfall des Val und damit der Normalität aus. Darüber hinaus gilt für den *Normdruck* (nicht: *Normaldruck*)  $p_n = 1013,25 \text{ mbar}$  (früher:  $1 \text{ atm}$ ; siehe auch Abschn. 3.1.9). Im SI-System wird z. B. auch die Wärmeenergie in Joule angegeben (anstelle der früher verwendeten Kalorie), und die elektrische Spannung ist keine Basiseinheit, sondern abgeleitete Größe  $\left(1 \text{ V} = \frac{1 \text{ Joule}}{1 \text{ Ampere} \cdot 1 \text{ Sekunde}}\right)$ .

## Literatur

P.W. Atkins: *Einführung in die Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim 1993, 2. Auflage 1996

<sup>10)</sup> In der Technik wird abweichend von dieser Übereinkunft als spezifischer Widerstand der Widerstand eines Drahtes von  $1 \text{ mm}^2$  Querschnitt und  $1000 \text{ mm}$  Länge definiert.