

len die das Geschwindigkeitsgesetz für diesen Schritt auf.

- c) Bestimmen Sie die Reaktionsordnung nochmals – nun aber, indem Sie die bekannten Zusammenhänge zwischen $[A]$ und t für die verschiedenen Reaktionsordnungen ausnutzen (Methode der graphischen Auftragung der Meßwerte). Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion aus der Auftragung, die einen linearen Zusammenhang ergibt.

1.5.12 Literatur zu Abschnitt 1.5

Weiterführende Literatur zu Abschnitt 1.5 ist im Abschnitt 6.6.8 aufgeführt.

1.6 Einführung in die Elektrochemie

In den Abschnitten 1.1 bis 1.5 haben wir uns fast ausschließlich mit elektrisch neutralen Teilchen beschäftigt. Zum Abschluss des einführenden Kapitels wollen wir uns nun noch einen Einblick in die Phänomene verschaffen, die mit dem Auftreten geladener Teilchen in engem Zusammenhang stehen. Meist wird dieses Gebiet als *Elektrochemie* gesondert behandelt. Dies wollen wir nur im Rahmen der Einführung tun, die weitergehende Erörterung der elektromotorischen Kräfte, der elektrischen und elektrolytischen Leitfähigkeit und der Elektrodenkinetik jedoch im Rahmen der Kapitel über Thermodynamik, Transporterscheinungen bzw. Kinetik vornehmen. Auf diese Weise lassen sich die elektrochemischen Erscheinungen zwanglos in das Gesamtbild der Physikalischen Chemie einordnen.

Zunächst werden wir uns rein phänomenologisch mit Vorgängen in einer *elektrochemischen Zelle* beschäftigen, einige neue Begriffe definieren und das Wechselspiel zwischen *Elektrolyse* und *galvanischer Stromerzeugung* behandeln (Abschnitt 1.6.1).

Wir werden dann einen Zusammenhang zwischen dem Stromtransport und der *Wanderung der Ionen* im Elektrolyten herleiten und untersuchen, wie sich Konzentration, Temperatur und Art des Lösungsmittels auf den Stromtransport auswirken. Das wird uns zu einer Klassifizierung der Elektrolyte führen (Abschnitte 1.6.2 bis 1.6.8).

Um die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit verstehen zu können, werden wir uns detailliert mit der *interionischen Wechselwirkung* befassen (Abschnitt 1.6.9).

Anwendungen von Leitfähigkeitsmessungen werden das abschließende Thema dieses Abschnitts sein (Abschnitt 1.6.10).

1.6.1 Grundbegriffe der Elektrochemie

Obwohl die uns interessierende Materie nach außen hin elektrisch neutral erscheint, kann es – häufig im Zusammenhang mit einer Dissoziation – zu einem Übergang von Elektronen von einem Materieteilchen auf ein anderes unter Bildung positiv geladener Ionen (*Kationen*) und negativ geladener Ionen (*Anionen*) kommen. Selbstverständlich muss die Summe der dabei auftretenden positiven Ladungen gleich der Summe der negativen sein.

In den Salzen liegen Kationen und Anionen von vornherein vor. Chemische Verbindungen, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand aus Ionen aufgebaut sind oder in Ionen dissoziieren, nennt man *Elektrolyte*. Mit ihnen haben wir uns im Folgenden zu beschäftigen. Zur Charakterisierung der Elektrolyte müssen wir einige neue Begriffe einführen. Die *Ladungszahlen* der Ionen wollen wir mit z^+ bzw. z^- bezeichnen. Sowohl die z^+ als auch die z^- müssen ganze Zahlen sein, denn ein Ion kann nur ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung e tragen. Ist $|z^+| \neq |z^-|$, so müssen Kationen und Anionen in unterschiedlicher Menge vorliegen. Die Zahl der aus der kleinsten nach außen hin elektrisch neutralen Spezies gebildeten oder bereits in ihr enthaltenen Kationen sei ν^+ , die der Anionen ν^- . Dann muss, damit die elektrische Neutralität gewahrt bleibt, das Produkt aus dem stöchiometrischen Faktor ν und der Ladungszahl

$$|z^+ \nu^+| = |z^- \nu^-| \quad (1.6-1)$$

für beide Ionenarten gleich sein.

Wenn wir uns überlegen, worin sich Ionen von elektrisch neutralen Teilchen in ihrem Verhalten prinzipiell unterscheiden sollten, so werden wir drei wesentliche Punkte finden: Ionen sollten als geladene Teilchen befähigt sein, den elektrischen Strom zu leiten; aufgrund ihrer Ladung sollte es zu Coulomb'scher Anziehung oder Abstoßung zwischen den gegensinnig bzw. gleichsinnig geladenen Ionen, d. h. – allgemein ausgedrückt – zu einer *interionischen Wechselwirkung* kommen; und schließlich sollte es Kationen möglich sein, Elektronen aufzunehmen, Anionen möglich sein, Elektronen abzugeben, sofern ein solcher Ladungsaustausch in geeigneter Weise ermöglicht wird.

Um zu prüfen, ob die erwarteten Phänomene tatsächlich auftreten, führen wir einige Experimente mithilfe einer elektrochemischen Zelle durch, wie sie in

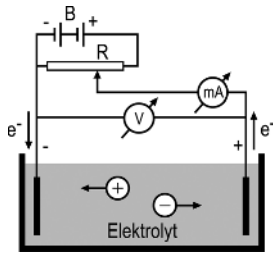


Abb. 1.6-1 Prinzip einer elektrochemischen Zelle.

Abb. 1.6-1 dargestellt ist. In einer Elektrolytlösung tauchen zwei den elektrischen Strom gut leitende Elektroden – vorzugsweise aus Platin – ein. Die eine Elektrode (*Kathode*) ist unmittelbar mit dem Minuspol einer Gleichstromquelle B, die andere Elektrode (*Anode*) über ein empfindliches Strommessgerät mA mit dem Schleifkontakt des Potentiometerwiderstandes R verbunden. Auf diese Weise erzeugen wir in der Elektrolytlösung ein aus der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden und den geometrischen Verhältnissen berechenbares elektrisches Feld. Des Weiteren sind die gut leitenden Elektroden aufgrund ihres Anschlusses an die Gleichstromquelle in der Lage, Elektronen zu liefern (*Kathode*) bzw. Elektronen aufzunehmen (*Anode*).

Wir führen nun zunächst zu unserer Orientierung einige Versuche mit unterschiedlichen Elektrolytlösungen in der elektrochemischen Zelle durch, wobei wir an die Elektroden eine Spannung von einigen Volt legen.

1. In der elektrochemischen Zelle befindet sich lediglich das Lösungsmittel, mehrfach destilliertes, entgastes Wasser. Das Strommessgerät zeigt nur einen minimalen Stromfluss an.
2. Wir ersetzen das reine Wasser durch verdünnte Salzsäure. Nun beobachten wir einen deutlichen Stromfluss, gleichzeitig eine Gasentwicklung an beiden Elektroden, und zwar eine Bildung von Chlor an der Anode und eine Bildung von Wasserstoff an der Kathode.

3. Wir verwenden als Elektrolyt eine CuCl_2 -Lösung. Wiederum stellen wir einen Stromfluss und gleichzeitig chemische Vorgänge an den Elektroden fest. Wie im Fall 2 entwickelt sich an der Anode Chlor; an der Kathode scheidet sich metallisches Kupfer ab.
4. Wir setzen als Elektrolyt eine verdünnte Na_2SO_4 -Lösung ein. Es fließt ein Strom, an beiden Elektroden kommt es zu einer Gasentwicklung. Das an der Kathode entstandene Gas analysieren wir als Wasserstoff, das an der Anode entstandene als Sauerstoff, und zwar im Volumenverhältnis 2 : 1.
5. In einem letzten Beispiel verwenden wir als Kathode wiederum ein Platinblech, als Anode jedoch ein Silberblech. Als Elektrolyt dient uns Silbernitrat in Wasser. Wie in den Beispielen 2 bis 4 stellen wir einen Stromfluss fest. Wir erkennen jedoch zunächst keine Reaktionen an den Elektroden. Erst die Untersuchung der Elektroden selbst zeigt uns, dass während des Stromflusses die Silberanode an Masse verloren hat, während sich auf der Platinkathode eine entsprechende Menge Silber niedergeschlagen hat.

Wir wollen nun die voranstehend geschilderten und in Tab. 1.6-1 zusammengefassten Beobachtungen analysieren.

In der in Abb. 1.6-1 wiedergegebenen elektrochemischen Zelle haben wir einen geschlossenen Stromkreis vorliegen. Ein Teil dieses Stromkreises (äußerer Stromkreis einschließlich der Elektroden) besteht aus Metallen, ein Teil (innerer Stromkreis zwischen den Elektroden) besteht aus einer wässrigen Elektrolytlösung. Aus unserer Erfahrung wissen wir, dass der Stromfluss in Metallen den Leiter nicht verändert. Der Ladungstransport wird von den im Metall frei beweglichen Elektronen übernommen. Wie sind nun die Verhältnisse beim Stromtransport in Elektrolytlösungen? Der erste Versuch hat uns gezeigt, dass reines Wasser – im Bereich unserer Messgenauigkeit – den Strom nicht leitet. Die Stromleitung in den Fällen 2 bis

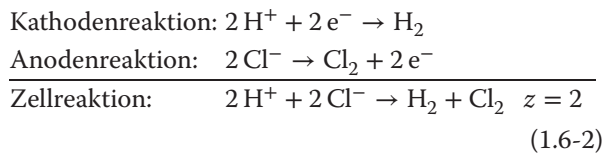
Tab. 1.6-1 Elektrolyt und Elektrolyseprodukte.

Fall	Elektrolyt	Anode	Kathode	chemische Veränderungen an der	
				Anode	Kathode
1	H_2O	Pt	Pt	–	–
2	HCl	Pt	Pt	Chlorentwicklung	Wasserstoffentwicklung
3	CuCl_2	Pt	Pt	Chlorentwicklung	Kupferabscheidung
4	Na_2SO_4	Pt	Pt	Sauerstoffentwicklung	Wasserstoffentwicklung
5	AgNO_3	Ag	Pt	Silberauflösung	Silberabscheidung

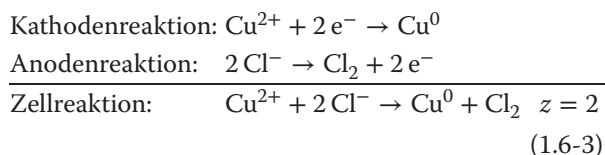
5 kann deshalb nur auf die Gegenwart von Ionen zurückgeführt werden, die direkt oder indirekt aus dem zugesetzten Elektrolyten stammen müssen. Wie bei der Elektronenleitung in Metallen stellen wir bei der Ionenleitung in der Elektrolytlösung keine dort durch den Stromfluss bewirkten Veränderungen fest. An der Phasengrenze, beim Übergang von der Elektronen- zur Ionenleitung, kommt es jedoch zu chemischen Reaktionen. Zum einen bilden sich an den Elektroden im Allgemeinen (Fall 2 bis 4) Stoffe, die als solche nicht eingesetzt waren (Wasserstoff und Chlor anstelle von Chlorwasserstoff, Kupfer und Chlor anstelle von Kupfer(II)-chlorid), zum anderen muss es als unmittelbare Folge davon zu einer Abnahme der Elektrolytkonzentration kommen. Wir werden später (Abschnitt 1.6.5) sehen, dass zusätzlich noch ein Konzentrationsgefälle auftritt. Der Fall 4 zeigt uns darüber hinaus, dass die an den Elektroden reagierenden Stoffe (Wasser) nicht mit denen identisch sein müssen, die den Ladungstransport in der Lösung bewirken (Natrium-Ionen und Sulfat-Ionen).

Wir haben erkannt, dass in unserem Stromkreis zwei verschiedene Arten von Ladungsträgern vorliegen, Elektronen und Ionen. Der Übergang von der Elektronen- zur Ionenleitung erfolgt an der Kathode, der Übergang von der Ionen- zur Elektronenleitung an der Anode. Dieser Ladungsaustausch an der Phasengrenze Elektronenleiter/Elektrolytlösung steht offenbar in unmittelbarem Zusammenhang mit den an den Elektroden beobachteten Reaktionen. Wir versuchen, die Kathoden- und die Anodenreaktion getrennt zu formulieren und als Summe davon die Zellreaktion anzugeben, wobei wir zusätzlich die Zahl z der umgesetzten Elektronen, die *Ladungszahl der Zellreaktionen*, notieren.

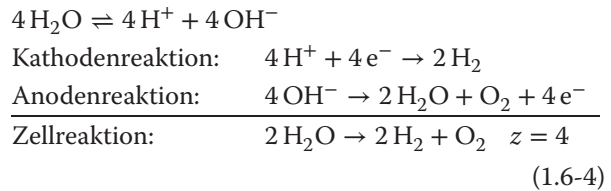
Fall 2: (verdünnte Salzsäure)



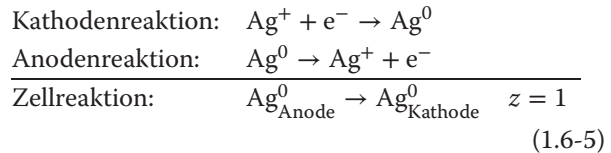
Fall 3: (CuCl₂-Lösung)



Fall 4: (Na₂SO₄-Lösung)



Fall 5: (AgNO₃-Lösung)



Diese Beispiele führen uns noch einmal vor Augen, dass das Fließen eines Gleichstroms durch eine Elektrolytlösung mit einer durch den Strom erzwungenen chemischen Umsetzung an den Elektroden verbunden ist. Wir nennen dies *Elektrolyse*.

Bei der Formulierung der Gl. (1.6-2) bis (1.6-5) haben wir aufgrund der oben entwickelten Vorstellungen einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem chemischen Umsatz und der durch den Elektrolyten transportierten Ladungsmenge verwendet. Dieser quantitative Zusammenhang wurde bereits von Faraday empirisch gefunden. Wegen der großen Bedeutung der *Faraday'schen Gesetze* für die Entwicklung der Elektrochemie wollen wir Faradays Gedankengänge mithilfe der vorstehend behandelten elektrochemischen Zellen nachvollziehen.

Entsprechend Abb. 1.6-2a schalten wir in einen Stromkreis drei elektrolytische Zellen der im Fall 4 besprochenen Art: Der Strom durchfließt zunächst die Zelle I, dann die zueinander parallel geschalteten Zellen II und III. Wir beobachten, dass unabhängig von der angelegten Spannung (sofern diese hoch genug ist, um eine Elektrolyse zu bewirken) und unabhängig von der Größe der Elektroden in den drei Zellen (und damit von der Stromdichte) das Volumen des in der Zelle I entwickelten Knallgases gleich der Summe der in den Zellen II und III entwickelten Knallgasvolumina ist. Zu einem entsprechenden Ergebnis kommen wir, wenn wir anstelle der Knallgaszelle eine Zelle der in Fall 3 oder 5 besprochenen Art verwenden. Wir formulieren diese Erkenntnisse im

Ersten Faraday'schen Gesetz: Die Masse der elektrolytischen Zersetzungsprodukte ist der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional.

In einem weiteren Versuch lassen wir gemäß Abb. 1.6-2b den gleichen Strom nacheinander die in

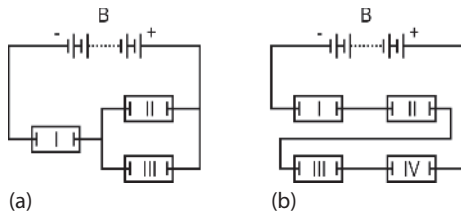


Abb. 1.6-2 Zur Erläuterung der Faraday'schen Gesetze.

den Fällen 2, 3, 4 und 5 besprochenen Zellen durchfließen. Die quantitative Analyse der Elektrolyseprodukte zeigt uns, dass in der Chlorknallgas- und in der Knallgaszelle gleiche Mengen Wasserstoff entwickelt worden sind. Das Massenverhältnis von entwickeltem Wasserstoff zu abgeschiedenem Kupfer zu abgeschiedenem Silber ist 1 : 31,8 : 107,9. Das ist gleich dem Verhältnis der durch die Ionen-Ladungszahlen z^+ dividierten molaren Massen. So formulieren wir das

Zweite Faraday'sche Gesetz: Die durch gleiche Elektrizitätsmengen aus verschiedenen Stoffen abgeschiedenen Massen verhalten sich wie die durch die Ladungszahlen der Zellreaktion dividierten molaren Massen.

Diese beiden Gesetze ergeben sich bereits unmittelbar aus unseren Überlegungen, die zur Aufstellung der Gl. (1.6-2) bis (1.6-5) führten. Fließt durch den äußeren Stromkreis während der Zeit t ein Strom I , so wird dadurch die Ladungsmenge

$$Q_a = I \cdot t \quad (1.6-6)$$

transportiert. Sie muss gleich sein der in der gleichen Zeit an der Kathode oder Anode ausgetauschten Ladung Q_i . Werden in der Zeit t an einer Elektrode $\frac{m}{M}$ Ionen entladen, so sind dies $\frac{m}{M}$ mol entsprechend $\frac{m}{M} \cdot z \cdot N_A$ Elektronen. Für die ausgetauschte, im Elektrolyten transportierte Ladung Q_i , ergibt sich so

$$Q_i = \frac{m}{M} \cdot z \cdot N_A \cdot e \quad (1.6-7)$$

$N_A \cdot e$ stimmt numerisch mit der Ladung von 1 mol Elektronen überein. Zu Ehren von Faraday bezeichnet man diese Größe als

Faraday-Konstante F

$$F = N_A \cdot e \quad (1.6-8)$$

Durch Zusammenfassung der Gl. (1.6-6) bis (1.6-8) erhalten wir

$$I = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F \cdot \frac{1}{t} \quad (1.6-9)$$

Daraus entnehmen wir das *Erste Faraday'sche Gesetz*

$$m \propto I \cdot t \quad (1.6-10)$$

und das *Zweite Faraday'sche Gesetz*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} \quad (I \cdot t = \text{const.}) \quad (1.6-11)$$

Aus den bekannten Werten für die Loschmidt'sche Konstante N_A (vgl. Abschnitt 1.2.2) und die Elementarladung (vgl. Abschnitt 1.4.2) berechnen wir

$$F = 96\,487,0 \text{ C mol}^{-1} \pm 1,6 \text{ C mol}^{-1}.$$

Gleichung (1.6-9) entnehmen wir, dass die quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Elektrolyseprodukts ein bequemes Mittel zur Messung von Ladungsmengen (ungeachtet zeitlicher Stromschwankungen) ist. Man benutzt dazu vorzugsweise das unter Fall 5 diskutierte sog. *Silbercoulometer* oder auch das unter Fall 4 besprochene *Knallgascoulometer*.

Im Vorangehenden haben wir uns nur für den Stromdurchgang durch eine elektrochemische Zelle interessiert. Wir haben sie stets als elektrolytische Zelle verwendet, d. h. wir sind davon ausgegangen, dass an den Elektroden eine „hinreichend hohe“ Spannung lag, und wir haben nicht danach gefragt, was geschieht, wenn wir diese Spannung variieren.

Für unsere weiteren Untersuchungen müssen wir die elektrische Messanordnung gegenüber Abb. 1.6-1 so verändern, wie es in Abb. 1.6-3 dargestellt ist. Wir wiederholen den im Fall 2 beschriebenen Versuch, verwenden also Platinelektroden und als Elektrolyt verdünnte Salzsäure, legen aber im Gegensatz zu unserem früheren Vorgehen an die Elektroden eine variable Spannung. Messen wir den durch die elektrolytische Lösung fließenden Strom I in Abhängigkeit von der Spannung zwischen den Elektroden, der sog. *Klemmenspannung* U_{KL} , so erhalten wir den

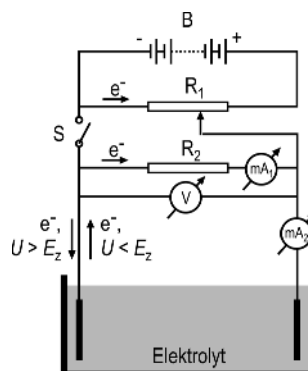


Abb. 1.6-3 Elektrochemische Zelle zur Messung des Elektrolysestromes und galvanischen Stromes.

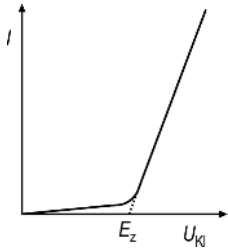
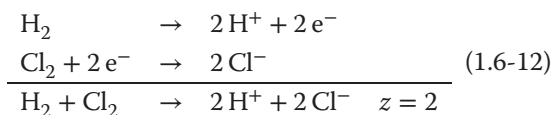


Abb. 1.6-4 Zur Erläuterung der Zersetzungsspannung.

in Abb. 1.6-4 wiedergegebenen Zusammenhang: Bei niedriger Klemmenspannung U_{Kl} steigt der Strom nur unbedeutend an, bis ein Schwellenwert, die *Zersetzungsspannung* E_z , erreicht ist. Sie beträgt beispielsweise bei einer 1.2 M Salzsäure im Idealfall 1.37 V. Wir werden später (Abschnitt 6.8) sehen, dass dieser Wert infolge des Auftretens einer auf kinetische Hemmungen zurückführbaren Überspannung erheblich überschritten werden kann. Im Rahmen der Einführung wollen wir diese Effekte nicht berücksichtigen. Oberhalb der Zersetzungsspannung beobachten wir die lebhafteste Wasserstoff- und Chlorentwicklung und finden einen linearen Zusammenhang zwischen dem Strom und der Klemmenspannung.

Unterbrechen wir nun plötzlich die Verbindung mit der Batterie durch Öffnen des Schalters S, so stellen wir am Strommessgerät (mA_1) fest, dass für kurze Zeit noch ein Strom über den Widerstand R_2 fließt, der jedoch unter gleichzeitigem Zusammenbrechen der Spannung zwischen den Elektroden schnell abklingt. Die Tatsache, dass trotz der Abtrennung der Batterie der Stromfluss durch R_2 fort dauert, kann nur darauf zurückgeführt werden, dass an den Elektroden spontan Elektronen liefernde bzw. verbrauchende Prozesse ablaufen. Aus der Stromrichtung – (mA_1) zeigt die gleiche, (mA_2) die entgegengesetzte Richtung wie vor dem Öffnen des Schalters an – folgt, dass an der Elektrode, an der sich vorher Wasserstoff entwickelt hat, ein Elektronen liefernder Vorgang, an der Elektrode, an der sich vorher Chlor entwickelt hat, ein Elektronen verbrauchender stattfindet. Das ist nur möglich, wenn sich die durch Gl. (1.6-2) formulierten Vorgänge umkehren, d. h. wenn gilt



Bei diesem Prozess werden Wasserstoff und Chlor verbraucht. Diese Gase liegen von der Elektrolyse her nur in geringer Menge vor, so dass die Zellreaktion Gl. (1.6-12) entsprechend der Beobachtung schnell abklingen muss. Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir dafür sorgen, dass, wie es in Abb. 1.6-5 angedeutet

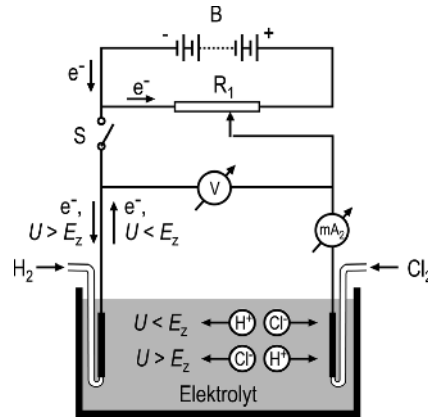


Abb. 1.6-5 Galvanische Zelle.

ist, ständig Wasserstoff und Chlor nachgeliefert werden. Dann kann die Reaktion Gl. (1.6-12) weiterlaufen, unsere elektrochemische Zelle liefert kontinuierlich Strom. Wir sprechen nun von einer *galvanischen Zelle*.

Das Wechselspiel von Elektrolyse und galvanischer Stromerzeugung wollen wir uns anhand der Anordnung in Abb. 1.6-5 für den Fall noch einmal verdeutlichen, dass die Elektroden ständig mit Wasserstoff bzw. Chlor umspült werden.

Wir greifen am Potentiometer R_1 eine relativ hohe Spannung $U \gg E_z$ ab. An der Wasserstoffelektrode werden Wasserstoff-Kationen kathodisch zu Wasserstoff reduziert, an der Chlorelektrode Chlor-Anionen anodisch zu Chlor oxidiert, negative Ladung wird von der Wasserstoffelektrode durch die Elektrolytlösung zur Chlorelektrode transportiert, positive Ladung in entgegengesetzter Richtung. Bei Erniedrigung der Klemmenspannung U_{Kl} sinkt entsprechend Abb. 1.6-4 der mit (mA_2) gemessene Strom I und erreicht den Wert null, wenn die Klemmenspannung gleich der Zersetzungsspannung wird. Die Proportionalitätskonstante in der linearen Beziehung $U = f(I)$ muss nach dem Ohmschen Gesetz der Innenwiderstand R_i der Elektrolysezelle sein, so dass gilt

$$U_{\text{Kl}} - E_z = R_i \cdot I \quad (1.6-13)$$

oder

$$U_{\text{Kl}} = E_z + R_i \cdot I \quad (1.6-14)$$

Die Klemmenspannung steigt bei der Elektrolyse mit wachsendem Strom.

Aus der Tatsache, dass bei $U_{\text{Kl}} = E_z$ durch (mA_2) kein Strom fließt, müssen wir zwei Schlüsse ziehen. Zum einen besagt das Fehlen eines Stromflusses, dass innerhalb der homogenen Leiter, d. h. in der Elektrolytlösung sowie in den Elektroden und ihren Zuleitungen, kein Potentialgefälle besteht. Zum anderen folgt

aus dem Fehlen eines Stromflusses trotz von außen angelegter Spannung, dass diese im galvanischen Element durch eine gleich große, entgegengesetzt gerichtete Spannung kompensiert wird. Letztere kann ihren Ursprung nur an den beiden Phasengrenzen Elektrolytlösung/Elektrode haben. Wir wollen die Summe der dort auftretenden Potentialsprünge als *Ruhespannung* E_0 bezeichnen, da sie als Klemmenspannung im stromlosen Zustand gemessen werden kann. Wir werden uns mit ihr bei der Besprechung der elektromotorischen Kräfte (Abschnitt 2.8) noch eingehend zu beschäftigen haben. E_0 ist eine charakteristische Größe der galvanischen Zelle, E_z ist eine charakteristische Größe einer Elektrolysezelle. In unserem Fall sind beide gleich groß, weil wir das Vorliegen von Überspannungen (Abschnitt 6.8) ausgeschlossen haben.

Verringern wir die bei R_i abgegriffene Spannung weiter, d. h. unter E_0 , so werden die Potentialsprünge an den Phasengrenzen im galvanischen Element bestimmend für die Richtung des Stromes. An der Wasserstoffelektrode werden unter Elektronenabgabe Wasserstoff-Kationen und an der Chlorelektrode unter Elektronenaufnahme Chlor-Anionen gebildet, negative Ladung wird in der Elektrolytlösung von der Chlorelektrode zur Wasserstoffelektrode und positive Ladung von der Wasserstoffelektrode zur Chlorelektrode transportiert. Durch den äußeren Stromkreis fließen wieder Elektronen. Der Stromfluss kommt unter der Wirkung der Summe E_0 der Potentialsprünge zustande. Der Widerstand des gesamten Stromkreises setzt sich aus dem äußeren Widerstand R_a und dem inneren (Zellen-)Widerstand R_i zusammen. Nach dem Ohm'schen Gesetz muss also gelten:

$$E_0 = (R_i + R_a) \cdot I \quad (1.6-15)$$

Was wir mit dem Voltmeter V als Klemmenspannung U_{Kl} messen, ist der Spannungsabfall am äußeren Widerstand R_a

$$U_{Kl} = R_a \cdot I \quad (1.6-16)$$

oder nach Zusammenfassen mit Gl. (1.6-15)

$$U_{Kl} = E_0 - R_i \cdot I \quad (1.6-17)$$

Die Klemmenspannung eines galvanischen Elementes sinkt mit steigender Strombelastung. Dividieren wir Gl. (1.6-16) durch Gl. (1.6-15), so erkennen wir, dass die Klemmenspannung um so dichter bei der Ruhespannung liegt, je größer R_a verglichen mit R_i ist.

$$\frac{U_{Kl}}{E_0} = \frac{R_a}{R_i + R_a} \quad (1.6-18)$$

Deshalb misst man die Ruhespannung E_0 entweder mit einem sehr hochohmigen Voltmeter oder durch Kompensation (s. oben).

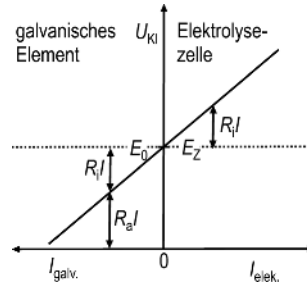


Abb. 1.6-6 Klemmenspannung U_{Kl} als Funktion der Strombelastung I einer elektrochemischen Zelle als galvanisches Element und als Elektrolysezelle.

Abbildung 1.6-6 stellt die Aussagen der Gl. (1.6-14) und (1.6-17) noch einmal dar und veranschaulicht uns den Übergang von der Elektrolyse zur galvanischen Stromerzeugung: Bei idealer Kompensation ist die Klemmenspannung gleich der Ruhespannung. Übersteigt die an R_i (Abb. 1.6-5) abgegriffene Spannung E_0 , so wird der Elektrolyt elektrolysiert, ist sie kleiner als E_0 so liefert die elektrolytische Zelle einen galvanischen Strom.

Wir haben gesehen, dass sich beim Übergang von der Elektrolyse zur galvanischen Stromerzeugung die Stromrichtung umkehrt. Bei der Elektrolyse haben wir die Elektrode, die Elektronen für den Reduktionsvorgang lieferte (bei der Chlorknallgaszelle die Wasserstoffelektrode) als Kathode, die Elektronen aufnehmende Elektrode (im betrachteten Fall die Chlorelektrode) als Anode bezeichnet. Diese Zuordnung behält man auch beim galvanischen Element bei. Hier stellt der Übergang von Chlor in Chlor-Anionen den Elektronen verbrauchenden Vorgang dar. Deshalb ist jetzt die Chlorelektrode die Kathode und die Wasserstoffelektrode, an der Wasserstoff in Wasserstoff-Kationen übergeht, die Anode. Wir können uns also einfach merken: An der Kathode tritt negative Ladung in die Elektrolytlösung ein, an der Anode verlässt negative Ladung die Elektrolytlösung.

1.6.2 Die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld und die elektrische Leitfähigkeit

Wir wollen uns nun einer detaillierteren Betrachtung des Ladungstransportes in einer elektrolytischen Lösung zuwenden. Wir legen gemäß Abb. 1.6-1 an die Elektroden einer Elektrolysezelle eine Spannung und erzeugen so innerhalb der Lösung einen Spannungsabfall U . Ist l der Abstand der Elektroden, dann besteht zwischen ihnen ein elektrisches Feld \vec{E} der Stärke

$$E = \frac{U}{l} \quad (1.6-19)$$

Aufgrund dieses Feldes wirkt auf die Ionen der Sorte i , deren Ladungszahl (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) z_i ist, eine Kraft

$$|\vec{F}_E| = z_i \cdot e \cdot |\vec{E}| \quad (1.6-20)$$

durch welche die Kationen in Richtung auf die Kathode, die Anionen in Richtung auf die Anode beschleunigt werden. Da sich die Ionen nicht im Vakuum, sondern in einer (wässrigen) Lösung bewegen, unterliegen sie auch einer mit zunehmender Geschwindigkeit ansteigenden Reibungskraft \vec{F}_R , die wir mithilfe des

Stokes'schen Gesetzes

$$|\vec{F}_R| = 6\pi r_i \eta |\vec{v}_i| \quad (1.6-21)$$

berechnen. Dabei bedeuten r_i den Radius des Ions, η die Viskosität des Lösungsmittels und \vec{v}_i die Geschwindigkeit des Ions. Infolge der Reibungskraft wird sich nach einem kurzen Anlaufvorgang eine konstante Geschwindigkeit des Ions einstellen, nämlich dann, wenn

$$|\vec{v}_i| = \frac{z_i \cdot e \cdot |\vec{E}|}{6\pi r_i \cdot \eta} \quad (1.6-22)$$

Eine so ermittelte Geschwindigkeit ist für uns von geringem Wert, da sie nicht nur von charakteristischen Größen des Ions (z_i , r_i) und des Lösungsmittels (η) abhängt, sondern auch noch von der Feldstärke. Wir definieren deshalb als stoffspezifische Größe die durch die Feldstärke dividierte Wanderungsgeschwindigkeit, die man

elektrische Beweglichkeit der Ionen

$$u_i = \frac{|\vec{v}_i|}{|\vec{E}|} = \frac{z_i \cdot e}{6\pi r_i \cdot \eta} \quad (1.6-23)$$

nennt.

Wir erkennen, dass die elektrische Beweglichkeit über η nicht nur abhängig ist vom Lösungsmittel, sondern auch vom Druck und der Temperatur. Später werden wir erfahren, dass auch die Ionenkonzentration einen Einfluss auf u_i hat.

Wenn wir nun nach dem Zusammenhang zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit und der messtechnisch leicht zugänglichen elektrolytischen Leitfähigkeit fragen, wollen wir uns auf einen binären, d. h. nur aus zwei Ionensorten bestehenden Elektrolyten beziehen, der bei der Dissoziation pro Formeleinheit ν^+ Kationen der Ladung z^+ und ν^- Anionen der Ladung z^- bildet. Wir betrachten eine Elektrolysezelle

mit dem Querschnitt A und der Länge l . Die Elektroden mögen die Stirnseiten der Zelle voll ausfüllen. Die Konzentration des Elektrolyten sei durch die Stoffmengenkonzentration $c = n/V$ des Elektrolyten gegeben. An die Elektroden legen wir eine Spannung U .

Der durch den Elektrolyten fließende Strom berechnet sich aus der Summe der positiven und negativen Ladungen, die in der Zeit t durch eine senkrecht auf der Längsachse der Zelle stehende Fläche hindurchtreten. Dazu sind all diejenigen Kationen bzw. Anionen befähigt, die maximal um die Strecke $|\vec{v}^+| \cdot t$ bzw. $|\vec{v}^-| \cdot t$ von ihr entfernt sind. Das sind $\nu^+ \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot |\vec{v}^+| \cdot t$ Kationen der Ladung $z^+ \cdot e$ und $\nu^- \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot |\vec{v}^-| \cdot t$ Anionen der Ladung $z^- \cdot e$. Damit ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (1.6-8) für den Gesamtstrom

$$I = \frac{Q}{t} = F \cdot A (\nu^+ c z^+ \nu^+ + \nu^- c |z^-| \nu^-) \quad (1.6-24)$$

oder, wenn wir mit der Feldstärke $E = \frac{U}{l}$ erweitern und Gl. (1.6-23) beachten,

$$I = \frac{F \cdot A}{l} (\nu^+ c z^+ u^+ + \nu^- c |z^-| u^-) U \quad (1.6-25)$$

Nach Gl. (1.6-25) ist der Strom, wie wir es bei Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes erwarten sollten, dem Spannungsabfall U proportional. Diesem Ergebnis scheint die experimentelle Erfahrung zu widersprechen, denn nach Abb. 1.6-4 ergibt sich keine Proportionalität zwischen dem Strom und der angelegten Spannung. Unterhalb der Zersetzungsspannung ist der Zellenwiderstand, der Reziprokwert der Steigung, offenbar sehr groß, oberhalb der Zersetzungsspannung wird er wesentlich kleiner. Als Ursache für diese scheinbare Diskrepanz müssen wir die im vorangehenden Abschnitt erwähnten Potentialsprünge an den Elektroden ansehen, die wie ein zusätzlicher Widerstand wirken. Wir werden später (Abschnitt 2.8.3) erfahren, dass sie auf die Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung zurückgeführt werden müssen. Legen wir nun nicht eine Gleichspannung, sondern eine Wechselspannung an die Elektroden der Elektrolysezelle, so wird die Doppelschicht im Rhythmus der Wechselspannung umgeladen, wie wir es von einem Kondensator her kennen. Das heißt aber, dass nun durch den Stromkreis, der aus der Spannungsquelle, den Zuleitungsdrähten, den Elektrodenwiderständen (Doppelschichten) und dem Widerstand der elektrolytischen Lösung besteht, ein Strom fließen kann, ohne dass ein Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung erforderlich ist.

Messen wir die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Elektrolysezelle mit Wechselstrom, so finden wir, wie

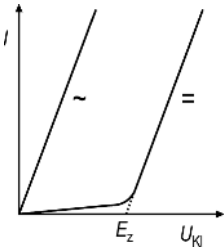


Abb. 1.6-7 Strom-Spannungs-Kennlinie einer Elektrolysezelle bei Verwendung von Gleichstrom (=) und Wechselstrom (~).

Abb. 1.6-7 zeigt, im Gegensatz zur Gleichstrommessung tatsächlich eine Bestätigung des Ohm'schen Gesetzes.

Der Faktor vor U in Gl. (1.6-25) ist also gleich dem Reziprokwert des Widerstandes, so dass gilt

$$\frac{1}{R} = F(v^+ z^+ u^+ + v^- z^- |u^-) \frac{A}{l} \quad (1.6-26)$$

Anstelle des Widerstandes R , der noch vom Querschnitt A und der Länge l des elektrolytischen Leiters

abhängt, betrachten wir den spezifischen Widerstand

$$\varrho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (1.6-27)$$

oder besser noch seinen Kehrwert, die

elektrische Leitfähigkeit κ

$$\kappa = \frac{1}{\varrho} = F \cdot c(v^+ z^+ u^+ + v^- z^- |u^-) \quad (1.6-28)$$

Tabelle 1.6-2 vermittelt uns einen Überblick über die Leitfähigkeiten verschiedener Stoffe. Wir erkennen im Wesentlichen drei Gruppen: Die höchsten Leitfähigkeiten ($\approx 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) finden wir bei den metallischen Elektronenleitern. Leitfähigkeiten im Bereich von $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zeigen Elektrolytlösungen, wenn die Elektrolytkonzentration etwa 1 M ist. Etwas höher ist die Leitfähigkeit geschmolzener Elektrolyte. Die überaus geringe Leitfähigkeit von reinem Wasser und reiner Essigsäure ist, wie wir später sehen werden, auf die sehr geringe Eigendissoziation zurückzuführen. Extrem geringe Leitfähigkeit (unter $10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Tab. 1.6-2 Leitfähigkeit κ verschiedener Stoffe.

Leiter	$\frac{T}{K}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}$	Leitfähigkeit zurückzuführen auf
Al	273	$4.00 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Au	273	$4.85 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Cu	273	$6.45 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Hg	273	$1.06 \cdot 10^4$	Elektronenleitung
Graphit	273	$1.2 \cdot 10^3$	Elektronenleitung, anisotrop
NaCl-Schmelze	1173	3.77	Ionenleitung
KCl-Schmelze	1173	2.40	Ionenleitung
sehr reines $\text{H}_2\text{O}_{\text{fl}}$	273	$1.58 \cdot 10^{-8}$	Ionenleitung infolge geringfügiger Eigendissoziation
destilliertes $\text{H}_2\text{O}_{\text{fl}}$	273	10^{-6} bis 10^{-5}	Ionenleitung infolge Dissoziation von Spuren von Salzen u. Kohlensäure
wässrige 1 M KCl-Lösung	293	$1.02 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation von KCl
wässrige 0.1 M KCl-Lösung	293	$1.17 \cdot 10^{-2}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation von KCl
wässrige 1 M NaCl-Lösung	291	$0.74 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation von NaCl
wässrige 1 M HCl-Lösung	298	$3.32 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation von HCl
wässrige 1 M KOH-Lösung	291	$1.84 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation von KOH
wässrige 1 M CH_3COOH -Lösung	291	$1.3 \cdot 10^{-3}$	Ionenleitung infolge teilweiser Dissoziation von CH_3COOH
reine CH_3COOH	273	$5 \cdot 10^{-9}$	Ionenleitung infolge geringfügiger Eigendissoziation
reines Benzol	293	$5 \cdot 10^{-14}$	Ionenleitung infolge Dissoziation von Wasserspuren
Diamant	288	$2 \cdot 10^{-15}$ bis $3 \cdot 10^{-14}$	–
Glimmer (Muskovit)	293	$3.3 \cdot 10^{-16}$	–

beobachten wir schließlich bei Stoffen, bei denen keine Dissoziation vorliegt und die auch keine Elektrotenleitung zeigen.

1.6.3 Die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten und eines Ions

Gleichung (1.6-28) entnehmen wir, dass die Leitfähigkeit noch von der Stoffmengenkonzentration $c = n/V$ des Elektrolyten abhängt. Um eine Stoffkonstante zu erhalten, müssen wir die Leitfähigkeit deshalb auf die Konzentration beziehen. Wir bezeichnen

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (1.6-29)$$

als *molare Leitfähigkeit des Elektrolyten*.

Aus der Zusammenfassung von Gl. (1.6-28) und Gl. (1.6-29) folgt

$$\Lambda = \nu^+ F z^+ u^+ + \nu^- F |z^-| u^- \quad (1.6-30)$$

Die molare Leitfähigkeit des Elektrolyten setzt sich also additiv aus zwei Anteilen zusammen, dem Leitfähigkeitsanteil der Kationen und dem der Anionen. Die beiden Summanden in Gl. (1.6-30) enthalten die für das Kation (z^+ und u^+) bzw. für das Anion (z^- und u^-) charakteristischen Ladungszahlen und elektrischen Beweglichkeiten.

Wir bezeichnen die Größe

$$\Lambda^+ = F z^+ u^+ \quad (1.6-31)$$

als *molare Leitfähigkeit des Kations* und die Größe

$$\Lambda^- = F |z^-| u^- \quad (1.6-32)$$

als *molare Leitfähigkeit des Anions*.

So können wir für Gl. (1.6-30) auch schreiben

$$\Lambda = \nu^+ \Lambda^+ + \nu^- \Lambda^- \quad (1.6-33)$$

Das ist das *erste Kohlrausch'sche Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung*.

Wir sehen, dass bei der Berechnung der molaren Leitfähigkeit des Elektrolyten aus den molaren Leitfähigkeiten der Ionen die stöchiometrischen Faktoren ν^+ und ν^- als Gewichtungsfaktoren auftreten.

Nach Gl. (1.6-31) und Gl. (1.6-32) sind die molaren Leitfähigkeiten der Ionen dem Produkt der Größen u_i und z_i proportional. Die erstere Größe berücksichtigt, wie aus der Herleitung der Gl. (1.6-24) bis (1.6-26)

folgt, die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions als Ladungsträger im elektrischen Feld, die letztere lediglich die Tatsache, dass z -fach geladene Ionen bezüglich des Stromtransportes die z -fache Wirkung haben wie einwertige Ionen. Um aus Leitfähigkeitsmessungen auf die Bewegung der Ionen im elektrischen Feld schließen und die Eigenschaften verschiedener Ionen miteinander vergleichen zu können, ist es wünschenswert, den genannten Einfluss der Ladungszahl zu eliminieren. Ein Blick auf die Gl. (1.6-24) bis (1.6-28) zeigt uns, dass wir dies wegen des Auftretens des Produktes $c|\nu^+ z^+| = c|\nu^- z^-|$ [vgl. Gl. (1.6-1)] erreichen können, wenn wir der Konzentrationsberechnung eine Formeleinheit zugrunde legen, die dem $|\nu^+ z^+|$ -ten Teil der kleinsten nach außen hin elektrisch neutralen Spezies entspricht. (Im Grunde genommen ist dies nichts anderes als die Einführung der früher üblichen Äquivalentleitfähigkeit). Verfährt man konsequent in dieser Weise, so treten in Gl. (1.6-30) das Produkt $\nu^+ z^+$ bzw. $\nu^- |z^-|$ in Gl. (1.6-31) z^+ , in Gl. (1.6-32) $|z^-|$ und in Gl. (1.6-33) ν^+ und ν^- nicht mehr auf. Ein Vergleich solcher molarer Ionen-Leitfähigkeiten ist dann identisch mit einem Vergleich der elektrischen Beweglichkeiten der Ionen [vgl. Gl. (1.6-23)]. Zur Zeit herrscht in der Literatur keine Einheitlichkeit bezüglich dieses Vorgehens. Um Verwechslungen vorzubeugen, muss deshalb bei der Angabe molarer Leitfähigkeiten stets die in der Konzentration c vorliegende Formeleinheit angegeben werden. An einigen Beispielen soll dies erläutert werden.

$$\Lambda(\text{KCl}) = \Lambda(\text{K}^+) + \Lambda(\text{Cl}^-) \quad (1.6-34)$$

$$\Lambda(\text{MgSO}_4) = \Lambda(\text{Mg}^{2+}) + \Lambda(\text{SO}_4^{2-}) \quad (1.6-35)$$

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4\right) = \Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}\right) + \Lambda\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) \quad (1.6-36)$$

$$\Lambda(\text{Mg}^{2+}) = 2\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}\right) \quad (1.6-37)$$

$$\Lambda(\text{MgCl}_2) = \Lambda(\text{Mg}^{2+}) + 2\Lambda(\text{Cl}^-) \quad (1.6-38)$$

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2\right) = \Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}\right) + \Lambda(\text{Cl}^-) \quad (1.6-39)$$

Wir werden die Schreibweise der Gl. (1.6-30) bis Gl. (1.6-33) beibehalten, die unabhängig von der Wahl der Formeleinheit bei Verwendung molarer Konzentrationen richtig bleibt, wenn man die Aussagen der Gl. (1.6-37) beachtet.

1.6.4 Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit und der molaren Leitfähigkeit

In den beiden letzten Abschnitten haben wir sehr formal einige Beziehungen hergeleitet. Wir müssen nun

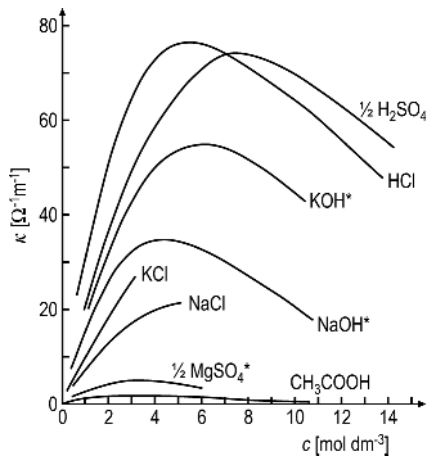


Abb. 1.6-8 Spezifische Leitfähigkeit einiger Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei 291 K (* bei 288 K).

untersuchen, inwieweit sie mit den experimentellen Befunden übereinstimmen.

Nach Gl. (1.6-28) sollte die Leitfähigkeit proportional mit der Elektrolytkonzentration zunehmen, und nach Gl. (1.6-29) sollte dann die molare Leitfähigkeit unabhängig von der Konzentration sein, sofern – wie wir stillschweigend vorausgesetzt haben – die elektrischen Beweglichkeiten der Ionen konzentrationsunabhängig sind. Zur Prüfung dieses Sachverhaltes ist zunächst in Abb. 1.6-8 die Leitfähigkeit einiger Elektrolytlösungen gegen die Konzentration aufgetragen. Bei Gültigkeit von Gl. (1.6-28) und konzentrationsunabhängigen elektrischen Beweglichkeiten müssten wir durch den Nullpunkt verlaufende Geraden erhalten. Dies ist bei weitem nicht der Fall. Bei hohen Konzentrationen beobachten wir im Allgemeinen sogar ein Maximum im Verlauf der Kurven. Mit abnehmender Konzentration scheinen sich die Kurven allerdings durch den Nullpunkt gehenden Geraden anzunähern. Das würde bedeuten, dass Gl. (1.6-28) ein für niedrige Konzentrationen geltendes Grenzgesetz darstellt.

Das Verhalten bei niedrigen Konzentrationen prüfen wir speziell in Abb. 1.6-9. Hier ist für die Mehrzahl der in Abb. 1.6-8 betrachteten Elektrolyte die molare Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration aufgetragen. Nach Gl. (1.6-30) sollten wir für Λ einen konzentrationsunabhängigen Wert erhalten, was jedoch nach Abb. 1.6-9 selbst bei niedrigsten Konzentrationen nicht der Fall ist. Wir können jedoch eine gewisse Systematik erkennen: Die geringste Konzentrationsabhängigkeit finden wir bei den ein-einwertigen Elektrolyten. Bei den mehrwertigen Elektrolyten ist sie wesentlich größer. Völlig aus dem Rahmen fällt das Verhalten der Essigsäure, bei der bei sehr geringen Kon-

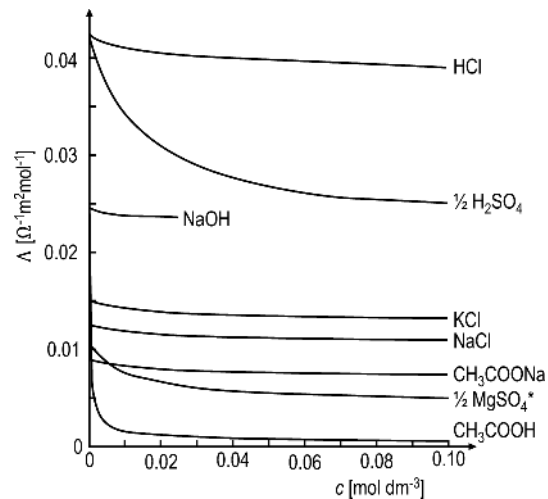


Abb. 1.6-9 Molare Leitfähigkeit einiger Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei 298 K (* bei 291 K).

zentrationen ein überaus starker Abfall der molaren Leitfähigkeit vorliegt.

Da alle Kurven in Abb. 1.6-9 (mit Ausnahme der Essigsäurelösung) einen ähnlichen Verlauf zeigen, liegt es nahe, nach einem allgemein gültigen analytischen Ausdruck zu suchen. Auf empirischem Wege fand Kohlrausch dafür das nach ihm benannte

Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c} \quad (1.6-40)$$

Λ_c bedeutet dabei die molare Leitfähigkeit bei der Konzentration c , Λ_0 diejenige bei verschwindend kleiner Konzentration, k eine Konstante. Wie Abb. 1.6-10 zeigt, ist dieses Gesetz bei sehr kleinen Konzentrationen tatsächlich gut erfüllt, wenn wir wiederum von der Essigsäurelösung absehen. Wir entnehmen Abb. 1.6-10 weiterhin, dass die Geraden für alle 1 : 1-Elektrolyte nahezu parallel zueinander verlaufen, das heißt, dass für diese Elektrolyte ein sehr ähnlicher k -Wert vorliegt. Je höher die Wertigkeit der Ionen ist, desto steiler sind die Geraden, d. h. desto größer ist k . Das legt den Schluss nahe, dass für die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit der betrachteten Elektrolytlösungen (wieder mit Ausnahme der Essigsäurelösung) Coulomb'sche Wechselwirkungen verantwortlich sind. Damit stoßen wir zum ersten Mal auf interionische Wechselwirkungen und somit auf ein Abweichen vom idealen Verhalten. Interionische und intermolekulare Wechselwirkungen werden uns später (Abschnitte 1.6.9 und 2.5.5) noch sehr intensiv beschäftigen.

Wir haben also erkannt, dass im allgemeinen Fall wegen der nichtlinearen Beziehung zwischen der spe-

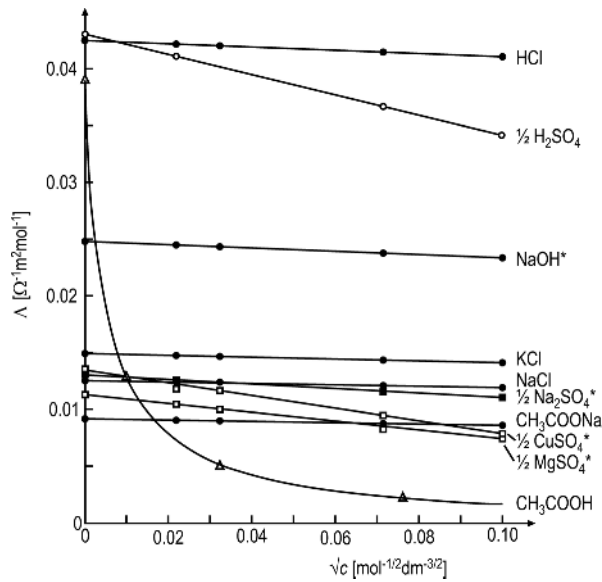


Abb. 1.6-10 Molare Leitfähigkeit nach dem Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetz bei 298 K (* bei 288 K).

zifischen Leitfähigkeit und der Konzentration einerseits und wegen der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit andererseits die elektrischen Beweglichkeiten u^- und u^+ in Gl. (1.6-30) bis (1.6-32) keine Stoffkonstanten sind, sondern von der Konzentration abhängen. Rührt diese Konzentrationsabhängigkeit, wie oben vermutet wurde, von Coulomb'schen Wechselwirkungen zwischen den Ionen her, so sollte sie bei sehr großem Abstand der Ionen voneinander, d. h. bei sehr starker Verdünnung ($c \rightarrow 0$), keine Rolle mehr spielen. Dann müssten die durch Extrapolation der Geraden in Abb. 1.6-10 auf $c = 0$ erhaltenen molaren Leitfähigkeiten und die in ihnen enthaltenen

elektrischen Beweglichkeiten der Ionen Stoffkonstanten sein.

Wir wollen das auf folgende Weise nachprüfen: Bilden wir die Differenz der molaren Leitfähigkeiten zweier Elektrolyte mit gleichem Kation bzw. Anion, dann ergibt sich daraus nach Gl. (1.6-33) die Differenz der molaren Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Anionen bzw. Kationen. Diese Differenzen müssten unabhängig vom Kation bzw. Anion sein, wenn die elektrischen Beweglichkeiten tatsächlich Stoffkonstanten sind. Tabelle 1.6-3 entnehmen wir, dass wir für die Differenz $\Lambda(K^+) - \Lambda(Na^+)$ bei einer Elektrolytkonzentration von 0.1 mol dm^{-3} noch unterschiedliche, bei einer gegen null gehenden Elektrolytkonzentration dagegen recht gut übereinstimmende Werte erhalten, wenn wir Chloride, Iodide und Perchlorate vergleichen. Entsprechendes finden wir für die Differenz $\Lambda(I^-) - \Lambda(ClO_4^-)$ beim Vergleich der Kalium- und Natriumsalze. Das besagt, dass bei nicht einmal sehr hohen Elektrolytkonzentrationen die den molaren Leitfähigkeiten proportionalen elektrischen Beweglichkeiten der Ionen von der chemischen Natur der übrigen anwesenden Ionen abhängig sind. Nur bei unendlicher Verdünnung sind die elektrischen Beweglichkeiten wirkliche Stoffkonstanten, und nur für diesen Fall gilt das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen:

$$\Lambda_0 = \nu^+ F z^+ u_0^+ + \nu^- F |z^-| u_0^- = \nu^+ \Lambda_0^+ + \nu^- \Lambda_0^- \quad (1.6-41)$$

Im allgemeinen Fall ($c \neq 0 \text{ mol dm}^{-3}$) gilt natürlich auch die Beziehung

$$\Lambda_c = \nu^+ F z^+ u_c^+ + \nu^- F |z^-| u_c^- = \nu^+ \Lambda_c^+ + \nu^- \Lambda_c^- \quad (1.6-42)$$

Tab. 1.6-3 Prüfung des Gesetzes der unabhängigen Ionenwanderung ($T = 298 \text{ K}$; Λ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$).

	$\Lambda(KCl)$	$\Lambda(NaCl)$	$\Lambda(KI)$	$\Lambda(NaI)$	$\Lambda(KClO_4)$	$\Lambda(NaClO_4)$
	$\Lambda(K^+) - \Lambda(Na^+)$		$\Lambda(K^+) - \Lambda(Na^+)$		$\Lambda(K^+) - \Lambda(Na^+)$	
$c =$	128.96	106.74	1–31.11	108.78	115.20	98.43
0.1 mol dm^{-3}		22.22		22.33		16.77
$c \rightarrow$	149.86	126.45	1–50.38	126.94	140.04	117.48
0 mol dm^{-3}		23.41		23.44		22.56

	$\Lambda(KI)$	$\Lambda(KClO_4)$	$\Lambda(NaI)$	$\Lambda(NaClO_4)$
	$\Lambda(I^-) - \Lambda(ClO_4^-)$		$\Lambda(I^-) - \Lambda(ClO_4^-)$	
$c =$	131.11	115.20	108.78	98.43
0.1 mol dm^{-3}		15.91		10.35
$c \rightarrow$	150.38	140.04	126.94	117.48
0 mol dm^{-3}		10.34		9.46

doch sind die $u_c^{(\pm)}$ und $\Lambda_c^{(\pm)}$ von der eigenen Konzentration und der Konzentration aller anderen Lösungspartner abhängig.

Bei Kenntnis der Grenzleitfähigkeiten Λ_0^+ und Λ_0^- der Ionen können wir die molaren Leitfähigkeiten berechnen. Das gelingt auch schon bei geeigneter Kombination verschiedener molarer Leitfähigkeiten. Wir wollen das an den Beispielen der Tab. 1.6-3 sehen. Es ist

$$\begin{aligned}\Lambda(\text{NaCl}) &= \Lambda(\text{Na}^+) + \Lambda(\text{Cl}^-) \\ &= \Lambda(\text{Na}^+) + \Lambda(\text{ClO}_4^-) + \Lambda(\text{K}^+) + \Lambda(\text{Cl}^-) \\ &\quad - \Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{ClO}_4^-) \\ \Lambda(\text{NaCl}) &= \Lambda(\text{NaClO}_4) + \Lambda(\text{KCl}) - \Lambda(\text{KClO}_4) \\ (1.6-43)\end{aligned}$$

Das ist natürlich nur bei Verwendung der Grenzleitfähigkeiten möglich. $\Lambda_0(\text{NaCl}) = (117.48 + 149.86 - 140.04) \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 127.30 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem direkt gemessenen ($126.45 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) überein. Verwendet man die molaren Leitfähigkeiten bei $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, so weicht der berechnete Wert ($112.19 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) beträchtlich von dem gemessenen ($106.74 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) ab. Das hier erläuterte Verfahren hat besondere Bedeutung bei der Ermittlung der Grenzleitfähigkeiten der später (in Abschnitt 1.6.8) zu behandelnden schwachen Elektrolyte, zu denen beispielsweise die Essigsäure zählt. Bei ihnen ändert sich die molare Leitfähigkeit gerade im Bereich geringer Konzentrationen (s. Abb. 1.6-9) sehr stark, so dass eine Extrapolation gemessener Werte auf unendliche Verdünnung sehr unsicher ist.

1.6.5 Elektrische Beweglichkeiten, molare Leitfähigkeiten der Ionen und Überföhrungszahlen

Leitfähigkeitsmessungen liefern uns, wie wir gesehen haben, nur Summen oder Differenzen von molaren Leitfähigkeiten oder elektrischen Beweglichkeiten der Ionen. Für die Diskussion des Leitungsverhaltens der Kationen oder Anionen allein wäre es wünschenswert, Aufschluss über die einzelnen molaren Leitfähigkeiten der Ionen zu erhalten. Zu ihrer experimentellen Bestimmung bieten sich zwei Möglichkeiten an.

Nach Gl. (1.6-23) sind die elektrischen Beweglichkeiten der Ionen als ihre auf die Feldstärke bezogene Wanderungsgeschwindigkeit definiert. Gelingt es, letztere unmittelbar zu messen, dann gewinnt man damit auch die elektrischen Beweglichkeiten. Eine solche Messung ist dann möglich, wenn die Kationen gefärbt, die Anionen farblos sind oder umgekehrt wie im Fall des Kaliumpermanganats. Unterschichtet man in ei-

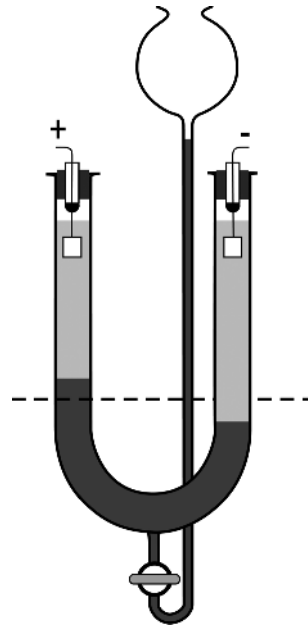


Abb. 1.6-11 Elektrolysegefäß zur direkten Messung der Wanderungsgeschwindigkeit.

nem Elektrolysegefäß, wie es in Abb. 1.6-11 dargestellt ist, eine Kaliumnitratlösung so vorsichtig mit einer Kaliumpermanganatlösung, dass sich scharfe Schichtgrenzen ausbilden, so beobachtet man nach dem Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden auf der einen Seite des U-Rohres ein Ansteigen, auf der anderen Seite ein Absinken der Schichtgrenze. Durch Messung der Verschiebung in Abhängigkeit von der Zeit lässt sich die Wanderungsgeschwindigkeit und daraus bei Kenntnis der angelegten Spannung und des Elektrodenabstandes die elektrische Beweglichkeit des MnO_4^- -Ions ermitteln. Wir wollen uns eine Vorstellung von der Geschwindigkeit machen, mit der sich ein Permanganat-Ion im elektrischen Feld zwischen den Elektroden bewegt: Bei einem Feld von 1 V cm^{-1} ist die Wanderungsgeschwindigkeit etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$.

Im Allgemeinen wird dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar sein, weil sowohl die Kationen als auch die Anionen farblos sind. In diesem Fall wird man auf ein von Hittorf angegebenes Verfahren, die Bestimmung der Überföhrungszahlen, zurückgreifen.

Nach Gl. (1.6-24) setzt sich der gesamte, durch die Elektrolytlösung fließende Strom I aus zwei Anteilen zusammen, dem durch die Kationen transportierten Teil (I^+) und dem durch die Anionen transportierten (I^-).

Den Bruchteil $\left| \frac{I^+}{I} \right|$ des durch die Wanderung der Kationen bewirkten Stromes nennen wir *Überföhrungszahl der Kationen* (t^+), den Bruchteil $\left| \frac{I^-}{I} \right|$ *Überföhrungszahl der Anionen* (t^-).

Unter Beachtung der Gl. (1.6-24), (1.6-25), (1.6-1) und (1.6-30) bis (1.6-32) ergibt sich eine Reihe von Beziehungen:

$$t^+ = \left| \frac{I^+}{I} \right| = \frac{Q^+}{Q^+ + |Q^-|} = \frac{u^+}{u^+ + u^-} = \frac{v^+ \Lambda^+}{v^+ \Lambda^+ + v^- \Lambda^-} = \frac{v^+ \Lambda^+}{\Lambda} \quad (1.6-44)$$

$$t^- = \left| \frac{I^-}{I} \right| = \frac{|Q^-|}{Q^+ + |Q^-|} = \frac{u^-}{u^+ + u^-} = \frac{v^- \Lambda^-}{v^+ \Lambda^+ + v^- \Lambda^-} = \frac{v^- \Lambda^-}{\Lambda} \quad (1.6-45)$$

Q^+ und $|Q^-|$ sind die jeweils transportierten Ladungsmengen. Die Addition dieser beiden Gleichungen führt zu

$$t^+ + t^- = 1 \quad (1.6-46)$$

Es gilt weiter

$$I = \frac{u^+}{u^+ + u^-} \cdot I + \frac{u^-}{u^+ + u^-} \cdot I = \frac{v^+ \Lambda^+}{\Lambda} \cdot I + \frac{v^- \Lambda^-}{\Lambda} \cdot I \quad (1.6-47)$$

Infolge der unterschiedlichen elektrischen Beweglichkeiten von Anionen und Kationen kommt es bei der Elektrolyse zu unterschiedlichen Konzentrationsabnahmen in der Nähe der Kathode und in der Nähe der Anode, was man sich bei der Bestimmung der Überführungszahl zunutze macht. Abbildung 1.6-12 stellt eine für diesen Zweck geeignete Elektrolysezelle dar. Wir erkennen drei gegeneinander abtrennbare Volumina, den Kathodenraum K, den Anodenraum A und einen Mittelraum M. Schematisch finden wir diese Einteilung in Abb. 1.6-13 wieder. Das obere Teilbild zeigt uns die Verhältnisse zu Beginn der Elektrolyse: Kathoden-, Mittel- und Anodenraum sind mit der gleichen Elektrolytlösung gefüllt (im Beispiel ein einwertiger Elektrolyt). In allen drei Räumen haben wir die gleiche Konzentration vorliegen.

Wir wollen nun einmal annehmen, dass die elektrische Beweglichkeit des Kations viermal so groß ist wie die des Anions, wie es bei der Salzsäure ungefähr der Fall ist. Dann werden nach Gl. (1.6-47) vier Fünftel des Stromes in der Elektrolytlösung durch die Kationen- und ein Fünftel des Stromes durch die Anionenwanderung bewirkt. Den Strom durch die Elektrolytlösung messen wir, wie wir im Abschnitt 1.6.2 gesehen haben, durch die Zahl der Ladungen, die in

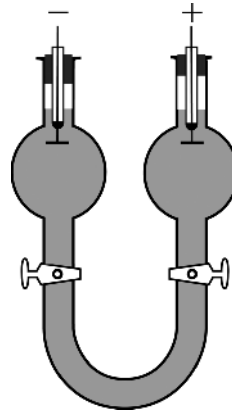


Abb. 1.6-12 Elektrolysezelle nach Coehn zur Bestimmung der Hittorf'schen Überführungszahl.

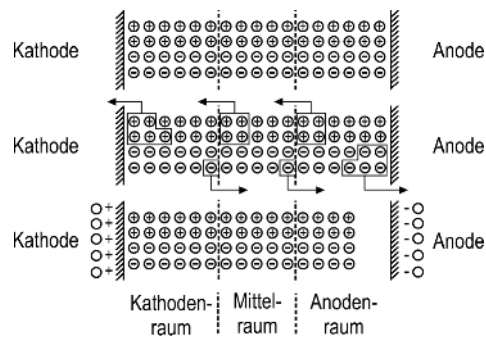


Abb. 1.6-13 Einfluss der unterschiedlichen elektrischen Beweglichkeiten der Ionen auf die Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse.

der Zeit t durch eine senkrecht zur Stromrichtung gedachte Fläche, beispielsweise die Trennfläche Kathodenraum/Mittelraum oder Mittelraum/Anodenraum, hindurchtritt. Die gleiche Anzahl von Ladungen muss aber in derselben Zeit sowohl an der Kathode (unter gleichzeitiger Reduktion der Kationen) als auch an der Anode (unter gleichzeitiger Oxidation der Anionen) ausgetauscht werden. Der mittlere Teil von Abb. 1.6-13 veranschaulicht uns dies: Wenn 5 mol Kationen entladen werden, werden gleichzeitig 5 mol Anionen entladen. In derselben Zeit müssen 4 mol Kationen aus dem Mittelraum in den Kathodenraum und 4 mol Kationen aus dem Anodenraum in den Mittelraum wandern, während jeweils 1 mol Anionen die beiden Trennflächen in entgegengesetzter Richtung passiert.

Der untere Teil von Abb. 1.6-13 zeigt das Resultat dieser Elektrolyse: Insgesamt hat die Lösung 5 mol Elektrolyt verloren, davon 1 mol im Kathodenraum, 4 mol im Anodenraum. Das Verhältnis der messbaren Konzentrationsabnahme $\Delta c_{\text{Kathodenraum}} / \Delta c_{\text{Anodenraum}}$ ist gleich dem Verhältnis $u_{\text{Anion}}^- / u_{\text{Kation}}^+$.

Vorgang	Kathodenraum	Mittelraum	Anodenraum
Reaktion an der Elektrode	-1 mol Kationen	-	-1 mol Anionen
Einwanderung	+ t^+ mol Kationen	+ t^+ mol Kationen + t^- mol Anionen	+ t^- mol Anionen
Auswanderung	- t^- mol Anionen	- t^+ mol Kationen - t^- mol Anionen	- t^+ mol Kationen
Konzentrationsänderung bei Durchgang von 1 F	-(1 - t^+) mol Kationen - t^- mol Anionen = - t^- mol Kationen - t^- mol Anionen = - t^- mol Elektrolyt	-	-(1 - t^-) mol Kationen - t^+ mol Anionen = - t^+ mol Kationen - t^+ mol Anionen = - t^+ mol Elektrolyt

Wir formulieren diese Überlegungen noch einmal ganz allgemein. Wenn wir durch die Lösung unseres ein-einwertigen Elektrolyten gerade eine Ladungsmenge $F \cdot 1$ mol hindurchschicken, geschehen die in der Tabelle oben aufgeführten Vorgänge.

Wir entnehmen daraus unmittelbar

$$\frac{\Delta c_{\text{Kathodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}}} = \frac{t^-}{t^+} \quad (1.6-48)$$

Beachten wir noch Gl. (1.6-46), so finden wir, dass

$$t^+ = \frac{\Delta c_{\text{Anodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}} + \Delta c_{\text{Kathodenraum}}} \quad (1.6-49)$$

$$t^- = \frac{\Delta c_{\text{Kathodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}} + \Delta c_{\text{Kathodenraum}}} \quad (1.6-50)$$

Man kann also, wie eingangs gesagt, aus den Konzentrationsabnahmen im Anoden- und Kathodenraum die Überföhrungszahlen ermitteln, sofern man dafür sorgt, dass nicht durch Diffusion oder Röhreffekte die Konzentrationsverschiebungen wieder ausgeglichen werden.

Aus den Überföhrungszahlen lassen sich gemäß Gl. (1.6-44) und Gl. (1.6-45) bei Kenntnis der molaren Leitfähigkeit des Elektrolyten die molaren Leitfähigkeiten der Ionen und weiterhin mithilfe von Gl. (1.6-31) und Gl. (1.6-32) die elektrischen Beweglichkeiten der Ionen berechnen.

Die im Abschnitt 1.6.4 behandelte Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit kann nach Gl. (1.6-31) bis (1.6-33) nur eine Folge einer Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Beweglichkeiten der Ionen sein. Da nach Gl. (1.6-44) und Gl. (1.6-45) die Überföhrungszahlen den Quotienten aus der elektrischen Beweglichkeit der betrachteten Ionenart und der Summe der Beweglichkeiten aller anwesenden Ionenarten darstellen, hebt sich die Konzentrationsabhängigkeit weitgehend heraus, soweit man bei niedrigen Konzentrationen von unter

0.01 M misst. Es ist in guter Näherung $t^+ = t_0^+$ und $t^- = t_0^-$, so dass mit der molaren Grenzleitfähigkeit Λ_0 die molaren Ionengrenzleitfähigkeiten Λ_0^+ und Λ_0^- ermittelt werden können, selbst wenn die Überföhrungszahlen im nicht-idealen Bereich gemessen würden. In Tab. 1.6-4 sind für eine Reihe von Ionen die bei 298 K ermittelten molaren Grenzleitfähigkeiten zusammengestellt.

Tab. 1.6-4 Molare Ionengrenzleitfähigkeiten Λ_0^+ und Λ_0^- in wässrigen Lösungen bei 298 K.

Ion	Λ_0^+	Ion	Λ_0^-
	$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$		$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
H ⁺	349.8	OH [−]	198.6
Li ⁺	38.7	F [−]	55.4
Na ⁺	50.1	Cl [−]	76.4
K ⁺	73.5	Br [−]	78.1
Rb ⁺	77.8	I [−]	76.8
Cs ⁺	77.2		
Ag ⁺	61.9	NO ₃ [−]	71.5
		ClO ₃ [−]	64.6
NH ₄ ⁺	73.6	BrO ₃ [−]	55.7
N(CH ₃) ₄ ⁺	44.9	ClO ₄ [−]	67.4
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	32.7	HCO ₃ [−]	44.5
N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺	23.4		
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	19.5	HCOO [−]	54.6
		CH ₃ COO [−]	40.9
1/2 Be ²⁺	45	C ₂ H ₅ COO [−]	35.8
1/2 Mg ²⁺	53.1	C ₃ H ₇ COO [−]	32.6
1/2 Ca ²⁺	59.5		
1/2 Sr ²⁺	59.5	1/2 SO ₄ ^{2−}	80.0
1/2 Ba ²⁺	63.6	1/2 CO ₃ ^{2−}	69.3
1/2 Cu ²⁺	56.6		
		1/3 Fe(CN) ₆ ^{3−}	100.9
1/3 La ³⁺	69.7		
1/3 Ce ³⁺	69.8	1/4 Fe(CN) ₆ ^{4−}	110.5

Tab. 1.6-5 Hittorf'sche Überführungszahlen in wässrigen Lösungen bei 298 K.

	t^+	t^-
HCl	0.821	0.179
LiCl	0.337	0.663
NaCl	0.401	0.599
KCl	0.496	0.504
CaCl ₂	0.438	0.562
LaCl ₃	0.477	0.523
KOH	0.274	0.726
KCl	0.496	0.504
KBr	0.484	0.516
KI	0.489	0.511
K ₂ SO ₄	0.477	0.523

Wie wir schon mehrfach hervorgehoben haben, ist die molare Ionengrenzleitfähigkeit eine charakteristische Größe für ein bestimmtes Ion. Das ist jedoch nicht der Fall für die Hittorf'sche Überführungszahl. Sie ist abhängig von der Natur des Gegenions, denn sie stellt den Anteil am gesamten Stromtransport dar. Tabelle 1.6-5 veranschaulicht uns das am Beispiel einiger Chloride und einiger Kaliumsalze.

1.6.6 Die Hydratation der Ionen

Wir wollen nun versuchen, das in Tab. 1.6-4 zusammengestellte Zahlenmaterial zu unseren eingangs angestellten Überlegungen in Beziehung zu setzen. Im Abschnitt 1.6.2 hatten wir für die elektrische Beweglichkeit der Ionen Gl. (1.6-23) abgeleitet. Fassen wir sie zusammen mit Gl. (1.6-31) bzw. (1.6-32), so finden wir

$$\Lambda_{0i}^{(\pm)} = Fz_i u_{0i}^{(\pm)} = \frac{F \cdot z_i^2 \cdot e}{6\pi r_i \cdot \eta} \quad (1.6-51)$$

Die molaren Ionengrenzleitfähigkeiten sollten demnach bei gleicher Temperatur und im gleichen Lösungsmittel ($\eta = \text{const.}$) umgekehrt proportional zum Radius des Ions sein. Wenn wir nun aus Tab. 1.6-4 die Reihe $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ und die Reihe $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ herausgreifen, so sehen wir, dass die Voraussage wohl bei den großen Tetraalkylammonium-Ionen erfüllt ist, nicht aber bei den Alkali-Ionen. Hier nimmt die molare Grenzleitfähigkeit mit steigendem Ionenradius, wie wir ihn beispielsweise aus den Ionengittern ermitteln können, zu. Bei den Anionen betrachtet man, wenn auch weit weniger deutlich ausgeprägt, etwas Ähnliches. Bei den großen Fettsäure-Anionen nimmt die molare Grenzleitfähigkeit mit der Ionengröße ab, vom Fluorid-Ion zum Bromid-Ion hingegen nimmt sie zu.

Um diese Effekte verstehen zu können, müssen wir beachten, dass Wasser aufgrund der gewinkelten Struktur des Wassermoleküls (vgl. Abschnitt 1.2.3) ein sehr polares Lösungsmittel ist. Die Wassermoleküle haben starke Dipoleigenschaften. Da die Ionen des Elektrolyten wegen ihrer Ladung ein elektrisches Feld besitzen, kommt es zu einer elektrostatischen Wechselwirkung, als deren Folge Wassermoleküle an die Ionen angelagert werden. Wir sprechen von *Hydratation*, allgemeiner von *Solvatation*. Das Ausmaß der Solvatation, d. h. auch die Größe der Solvat- oder Hydrathülle, hängt natürlich von der Stärke des elektrischen Feldes des Ions ab. Die Alkali-Ionen tragen sämtlich eine positive Ladung (mit dem Schwerpunkt im Atomkern), haben aber sehr unterschiedliche, aus den Gitterdimensionen der festen Salze berechenbare Ionenradien. Sie betragen $r(\text{Li}^+) = 0.068 \text{ nm}$, $r(\text{Na}^+) = 0.097 \text{ nm}$, $r(\text{K}^+) = 0.133 \text{ nm}$, $r(\text{Rb}^+) = 0.147 \text{ nm}$ und $r(\text{Cs}^+) = 0.167 \text{ nm}$. Wir sehen, dass sich die Radien von Li^+ und K^+ wie 1 : 2 verhalten. Das besagt, dass das elektrische Feld unmittelbar außerhalb des Li^+ -Ions viermal so stark ist wie unmittelbar außerhalb eines K^+ -Ions. Es darf uns deshalb nicht verwundern, dass sich um das Li^+ -Ion eine größere Hydrathülle aufbaut als um das Na^+ - oder das K^+ -Ion. Verschiedene Untersuchungen lassen erkennen, dass an ein Li^+ -Ion fast doppelt so viele (14) Wassermoleküle angelagert werden wie an ein Na^+ -Ion und fast dreimal so viele wie an ein K^+ -Ion. Das hat zur Folge, dass der Radius des hydratisierten Li^+ -Ions wesentlich größer ist als der Radius des hydratisierten K^+ -Ions. Da das Ion im angelegten elektrischen Feld mit seiner Hydrathülle wandert, ergibt sich die aus Tab. 1.6-4 ablesbare Reihenfolge der molaren Ionengrenzleitfähigkeiten. Bei den substituierten Ammonium-Ionen spielt wegen ihrer Größe die Hydratation keine ausschlaggebende Rolle, und wir beobachten die „richtige“ Reihenfolge der molaren Ionengrenzleitfähigkeiten.

In gewissen Grenzen lässt sich Gl. (1.6-51) zur Ermittlung des Radius eines hydratisierten Ions heranziehen. Doch ist zu beachten, dass das Stokes'sche Reibungsgesetz, das dieser Gleichung zugrunde liegt, im konkreten Fall nur Näherungscharakter haben dürfte.

Im Rahmen der Besprechung der Thermodynamik werden wir uns noch intensiv mit der Hydratation zu beschäftigen haben (Abschnitt 2.2.3). Es sei darauf hingewiesen, dass dort die hier entwickelten Vorstellungen vollauf bestätigt werden.

Besonders auffällig ist in Tab. 1.6-4 die ungewöhnlich hohe Leitfähigkeit der lösungsmittel-eigenen Ionen H^+ und OH^- . Wegen ihrer geringen Größe und des darauf zurückzuführenden starken elektrischen Feldes sollten diese Ionen ebenfalls hydratisiert sein, und zwar so stark, dass ihre effektiven Radien denen

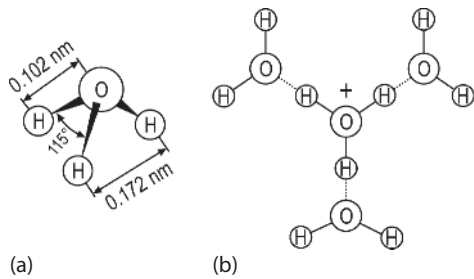


Abb. 1.6-14 Struktur des Hydronium-Ions (a) und des Ions H_9O_4^+ (b).

der hydratisierten Alkali-Ionen durchaus entsprechen müssten. Ihre Leitfähigkeit ist jedoch um einen Faktor von etwa 5 bzw. etwa 3 größer als die der Alkali-Ionen. Das ist nur erklärbar, wenn bei ihnen als den lösungsmittleigenen Ionen ein besonderer Leitungsmechanismus vorliegt.

Nackte Protonen sind in Wasser nicht beständig. Sie lagern sich sofort an ein Wassermolekül an unter Bildung eines Hydronium-Ions H_3O^+ , dessen Struktur nach Kernresonanzuntersuchungen, wie Abb. 1.6-14a zeigt, dem NH_3 -Molekül ähnlich ist. Die positive Ladung ist nicht fixiert, alle drei OH-Bindungen sind gleichwertig, denn die positive Überschussladung ist symmetrisch auf die drei Protonen verteilt. Diese vermögen deshalb drei stabile Wasserstoffbrücken-Bindungen zu benachbarten Wassermolekülen auszubilden. So führt die sekundäre Hydratation des Protons zu dem in Abb. 1.6-14b wiedergegebenen H_9O_4^+ -Ion. Ihm kommt nach massenspektrometrischen Untersuchungen eine im Vergleich zu anderen Assoziaten (z. B. H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , $\text{H}_{11}\text{O}_5^+$) besondere Stabilität zu. Innerhalb dieses Komplexes ist das Proton sehr beweglich, d. h. es kann auch einem der drei äußeren Wassermoleküle angehören. Gegenüber Abb. 1.6-14b würde das einen Austausch zwischen einer OH- und einer Wasserstoffbrücken-Bindung bedeuten.

Außer der sekundären Hydratation ist auch noch eine tertiäre zu berücksichtigen, weil die äußeren Wassermoleküle des H_9O_4^+ -Komplexes mit Wassermolekülen der umgebenden flüssigen Phase weitere, allerdings schwächere Wasserstoffbrücken-Bindungen bilden können. Das bedeutet, dass die Umgebung der äußeren Wassermoleküle in Abb. 1.6-14b sich nicht grundlegend von der des zentralen H_3O^+ -Ions im H_9O_4^+ -Komplex unterscheidet, so dass sie nach dem oben erwähnten Austausch der Bindungen leicht zum Zentrum eines neuen, um eine Bindungslänge verschobenen H_9O_4^+ -Komplexes werden können. Man spricht dann von einer *Strukturdiffusion* des gesamten Hydratkomplexes.

Die für das hydratisierte Proton angestellten Überlegungen können wir sinngemäß leicht auf das hydra-

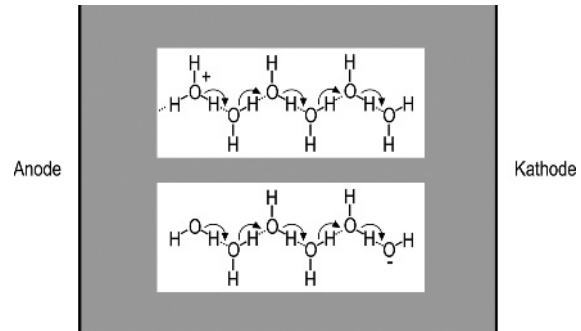


Abb. 1.6-15 Zur Wanderung der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen in wässriger Lösung.

tisierte OH^- -Ion übertragen. Es entspricht dem Hydronium-Ion, sein sekundärer Hydratkomplex ist das H_7O_4^+ -Ion.

Diese Erkenntnisse lassen uns nun auch verstehen, weshalb die Protonen und Hydroxid-Ionen im Wasser eine so hohe Leitfähigkeit besitzen.

Schematisch und stark idealisiert ist der Leitungsmechanismus in Abb. 1.6-15 dargestellt, und zwar für die Wasserstoff-Ionen in der oberen, für die Hydroxid-Ionen in der unteren Zeile.

Das in der oberen Zeile links gezeigte H_3O^+ -Ion sei das zentrale Ion eines H_9O_4^+ -Komplexes. Von seiner Hydratsphäre ist lediglich ein H_2O -Molekül aufgeführt. Durch den oben erwähnten Protonenübergang (Pfeil in Abb. 1.6-15) geht dieses in ein H_3O^+ -Ion über. Als nächster Schritt kann das Proton wegen der Gleichwertigkeit der drei OH-Bindungen entweder auf das Ausgangsmolekül zurückspringen oder auf eines der beiden anderen Wassermoleküle in der Hydratsphäre übergehen. Unter der Wirkung des angelegten elektrischen Feldes wird der Schritt in Feldrichtung der wahrscheinlichste sein. Nach fünf solchen Schritten ist das Hydronium-Ion um fünf Wassermoleküle „weggewandert“, ohne dass eine wirkliche Ionenwanderung, wie wir sie bei den übrigen Ionen besprochen haben, stattgefunden hat. Wir entnehmen Abb. 1.6-15 unmittelbar, dass eine Kette von Wassermolekülen, über die ein Protonentransport stattgefunden hat, wegen des erfolgten Bindungsaustausches zu einem zweiten Protonentransport in der gleichen Richtung nicht befähigt ist. Es muss zuvor eine Reorientierung der Wassermoleküle stattfinden.

Die untere Zeile in Abb. 1.6-15 lesen wir von rechts nach links. Wir erkennen dann die „Wanderung“ des Hydroxid-Ions.

Wir müssen uns nun noch die Frage vorlegen, was ein jeder der durch einen Pfeil angezeigten Schritte beinhaltet. Da der O-H-Abstand in der OH-Bindung kürzer ist als in der H...O-Brückenbindung, zeigt je-

der Pfeil eine Verschiebung eines Wasserstoffatoms in Bindungsrichtung und eine Umlagerung der bindenden Elektronen an. Kinetische Messungen und Untersuchungen des Isotopieeffektes, d. h. des Einflusses, den die Substitution eines H-Atoms durch ein D-Atom auf die Kinetik ausübt, lassen erkennen, dass der Positionswechsel des Protons nicht auf klassischem Wege erfolgen kann. Es muss vielmehr angenommen werden, dass das Proton von der einen in die andere Position „tunnelt“, so wie wir es im Abschnitt 1.4.15 für das Elektron besprochen haben. Ein solcher Tunneleffekt setzt eine optimale gegenseitige Orientierung der Wasserstoffmoleküle voraus, wie sie in Abb. 1.6-15 angegeben ist.

Im Eis ist diese Orientierung durch die Struktur vorgegeben, im flüssigen Wasser wird sie durch die Temperaturbewegung gestört. Deshalb ist die Driftgeschwindigkeit des Protons im Eis um zwei Zehnerpotenzen größer als im flüssigen Wasser. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist im Eis die Durchtunnelung des Potentialwalls, im flüssigen Wasser die Einstellung der Wassermoleküle in eine für den Tunneleffekt geeignete Ausrichtung.

1.6.7 Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der molaren Ionenleitfähigkeit

Wir greifen noch einmal auf Gl. (1.6-51) zurück und fragen nach der Abhängigkeit der molaren Grenzleitfähigkeit eines bestimmten Ions von der Temperatur und von der Art des Lösungsmittels. Setzen wir voraus, dass sich der Ionenradius nicht mit der Temperatur ändert, d. h. dass eine etwa vorhandene Hydrathülle im interessierenden Temperaturintervall weder auf- noch abgebaut wird, bzw. dass der Ionenradius nicht vom Lösungsmittel abhängt (unsolvatisiert), so kann eine Temperatur- oder Lösungsmittelabhängigkeit nur auf die Viskosität zurückgeführt werden. Gleichbedeutend damit ist, dass das Produkt $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ entsprechend der

Walden'schen Regel

$$\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta = \frac{F \cdot z_i^2 \cdot e}{6\pi r_i} \quad (1.6-51)$$

temperaturunabhängig ist.

Tab. 1.6-6 Zur Prüfung der Walden'schen Regel.

a) Temperaturabhängigkeit des Produktes $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ bei einigen wässrigen Elektrolytlösungen.

$\eta(\text{H}_2\text{O}, 273 \text{ K}) = 1.792 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\eta(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 0.890 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\eta(\text{H}_2\text{O}, 373 \text{ K}) = 0.282 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Ion	$\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm mol}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$		
	273 K	298 K	373 K
Li ⁺	0.342	0.346	0.339
K ⁺	0.721	0.657	0.43
Cs ⁺	0.787	0.687	0.564
NH ₄ ⁺	0.721	0.659	0.520
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	0.287	0.295	0.293
Cl ⁻	0.741	0.682	0.584
CH ₃ COO ⁻	0.363	0.365	0.367
Pikrat-Ion	0.274	0.268	0.27

b) Lösungsmittelabhängigkeit des Produktes $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ für einige Ionen bei 298 K.

		Wasser	Methanol	Ethanol	Aceton	Nitrobenzol
η $10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$		0.89	0.53	1.09	0.306	1.85
K ⁺	$\Lambda_0^+ / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	73.5	53.7	22.0	82.0	19.2
	$\Lambda_0^+ \cdot \eta / 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm mol}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$	0.657	0.285	0.240	0.251	0.355
N(C ₅ H ₁₁) ₄ ⁺	$\Lambda_0^+ / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	17.5	—	—	62.8	11.9
	$\Lambda_0^+ \cdot \eta / 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm mol}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$	0.156	—	—	0.192	0.220
Pikrat-Ion	$\Lambda_0^+ / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	30.8	49	27	84.5	15.0
	$\Lambda_0^+ \cdot \eta / 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm mol}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$	0.268	0.260	0.294	0.259	0.278

Wir erkennen, dass die Gültigkeit der Walden'schen Regel auch die Anwendbarkeit des Stokes'schen Gesetzes (Gl. 1.6-21) voraussetzt.

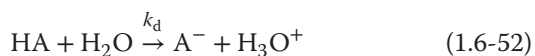
Wir wenden uns zunächst der Temperaturabhängigkeit des Produktes $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ bei einigen wässrigen Elektrolytlösungen zu. In Tab. 1.6-6a finden wir Werte von $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ für verschiedene Ionen bei drei verschiedenen Temperaturen. Bei K^+ , Cs^+ , NH_4^+ und Cl^- stellen wir eine starke Abhängigkeit der Werte von der Temperatur fest. Hier ändern sich offensichtlich die Hydratationsverhältnisse (und auch die Viskosität des Wasser in unmittelbarer Umgebung der Ionen) mit der Temperatur. Bei den großen, schwach oder nicht hydratisierten Ionen und auch beim Li^+ -Ion mit der sehr fest gebundenen Hydrathülle ist die Walden'sche Regel aber recht gut erfüllt.

Einen Überblick über die Lösungsmittelabhängigkeit des Produktes $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ gibt uns Tab. 1.6-6b. Wir sehen, dass auch hier beim K^+ -Ion starke Wertschwankungen auftreten, dass aber bei großen Kationen oder Anionen die Walden'sche Regel im Großen und Ganzen erfüllt wird.

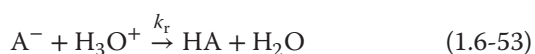
1.6.8 Schwache Elektrolyte

Bei der Besprechung der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit im Abschnitt 1.6.4 hatten wir festgestellt, dass sich bei der Mehrzahl der besprochenen Elektrolyte die Konzentrationsabhängigkeit von Λ mithilfe des Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetzes darstellen ließ. Dies Verfahren versagte (vgl. Abb. 1.6-10) jedoch völlig bei der Essigsäure. Das gleiche beobachtet man bei einer großen Anzahl weiterer anorganischer und organischer Säuren und Basen.

Wir sind bislang stets davon ausgegangen, dass die Elektrolyte in der Lösung vollständig dissoziiert vorliegen. Wir wollen uns nun die Frage stellen, welchen Einfluss eine nur teilweise Dissoziation auf die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit hat. Bei einer nur unvollständigen Dissoziation liegen in der Lösung nebeneinander undissoziierte Ausgangsstoffe – im Fall von Säuren HA – und die Dissoziationsprodukte H^+ und A^- vor. Wenn es zu einem stationären Zustand kommt – und dieser liegt, wie uns die Messungen zeigen, vor –, dann muss offenbar die Geschwindigkeit der Dissoziation



gleich der Geschwindigkeit der Rekombination



sein. Wir können dann wie im Abschnitt 1.5.7 für die Gesamtgeschwindigkeit formulieren

$$R.G. = k_d[HA] \cdot [H_2O] - k_r[A^-][H_3O^+] = 0 \quad (1.6-54)$$

oder

$$\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]} = \frac{k_d}{k_r} = K \quad (1.6-55)$$

Beachten wir, dass in dem wässrigen System die Wasserkonzentration als konstant angenommen werden kann, dann erhalten wir für das „Dissoziationsgleichgewicht“



die „klassische Gleichgewichtskonstante“ K_c

$$\frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = K_c \quad (1.6-57)$$

Wir werden im Abschnitt 2.6 sehen, dass wir exakterweise anstelle der Konzentration die *Aktivitäten* verwenden müssten. Dann würden wir die thermodynamische Gleichgewichtskonstante erhalten. Für die hier angestellten Überlegungen genügt uns jedoch Gl. (1.6-57). Bezeichnen wir nun als *Dissoziationsgrad* α den Anteil der ursprünglich eingesetzten Moleküle, der dissoziiert ist, so ist bei einer Ausgangskonzentration c die Konzentration der Anionen $[A^-] = \alpha \cdot c$. Die Konzentration der Kationen muss gleich groß sein, d. h. $[H_3O^+] = \alpha \cdot c$. Die Konzentration an nicht dissoziierter Säure ist $[HA] = c(1 - \alpha)$. Setzen wir diese Werte in Gl. (1.6-57) ein, so ergibt sich

$$\frac{\alpha^2 c^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} = K_c \quad (1.6-58)$$

Da die undissoziierte Säure HA nicht zur Leitfähigkeit beitragen kann, sondern nur die Ionen $[H_3O^+]$ und $[A^-]$, Λ_0 hingegen auf vollständige Dissoziation bezogen ist (vgl. Berechnung von Λ_0 in Abschnitt 1.6.4), sollte der Quotient aus der bei der Konzentration c gemessenen molaren Leitfähigkeit Λ_c und Λ_0 gleich dem Dissoziationsgrad sein:

$$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} = \alpha \quad (1.6-59)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in Gl. (1.6-58) ein, so erhalten wir

das *Ostwald'sche Verdünnungsgesetz*,

$$\frac{\Lambda_c^2}{(\Lambda_0 - \Lambda_c)\Lambda_0} \cdot c = K_c \quad (1.6-60)$$

Tab. 1.6-7 Prüfung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes am Beispiel der Essigsäure bei 298 K.

c $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	Λ_c $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	α	K_c $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
0	390.59	1	–
0.1114	127.71	0.327	1.77
1.028	48.13	0.123	1.77
5.912	20.96	0.0537	1.80
12.83	14.37	0.0368	1.80
20.00	11.56	0.0296	1.81
50.00	7.36	0.0188	1.80
100.00	5.20	0.0133	1.79

Es ist ein Spezialfall des Massenwirkungsgesetzes. Um die Gültigkeit der Beziehung Gl. (1.6-60) nachzuprüfen, berechnen wir aus den Versuchsdaten die linke Seite der Gleichung und kontrollieren, ob sie tatsächlich unabhängig von c_0 einen konstanten Wert ergibt.

Für den Fall der Essigsäure bestätigt uns Tab. 1.6-7 die Richtigkeit von Gl. (1.6-60). Die geringfügigen Abweichungen von der Konstanz von K_c , die wir aus Tab. 1.6-7 entnehmen, sind eine Folge davon, dass wir anstelle der Aktivitäten die Konzentrationen verwendet haben.

1.6.9 Starke Elektrolyte, die Debye-Hückel-Onsager-Theorie

Nachdem wir mit dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz eine quantitative Erklärung des Leitungsverhaltens der schwachen Elektrolyte gefunden haben, wollen wir uns noch einmal dem Verhalten der starken Elektrolyte zuwenden.

Würden wir versuchen, auch bei einem starken Elektrolyten die Konzentrationsabhängigkeit von Λ_c gemäß Gl. (1.6-60) auf eine unvollständige Dissoziation zurückzuführen, d.h. auf einen starken Elektrolyten das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz anzuwenden, dann kämen wir zu völlig unbrauchbaren Ergebnissen. K_c erwies sich als stark abhängig von c . Im Fall der Salzsäure würde sich K_c für Konzentrationen zwischen $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ und $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ um eine Zehnerpotenz ändern. Dass wir das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz nicht auf einen starken Elektrolyten anwenden können, erkennen wir auch daran, dass es für sehr niedrige Konzentrationen eine lineare Abhängigkeit von c liefert und nicht die experimentell bestätigte lineare Abhängigkeit von \sqrt{c} (vgl. Abschnitt 1.6.4 und Abb. 1.6-10). Für extrem kleine Konzentrationen muss nämlich nach Gl. (1.6-58) α gegen 1 streben, so dass $\Lambda_c \approx \Lambda_0$. Wir können für Gl. (1.6-60) dann

schreiben

$$\frac{\Lambda_0^2}{(\Lambda_0 - \Lambda_c)\Lambda_0} \cdot c = K_c \quad (1.6-61)$$

$$\Lambda_0 - \Lambda_c = \frac{\Lambda_0 \cdot c}{K_c} \quad (1.6-62)$$

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \frac{\Lambda_0}{K_c} \cdot c \quad (1.6-63)$$

Wenn die starken Elektrolyte dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz nicht gehorchen, ist ihr Dissoziationsgrad konzentrationsunabhängig, was wiederum nur möglich ist, wenn sie stets vollständig dissoziiert vorliegen. Eine Konzentrationsabhängigkeit von Λ_c kann dann nur bedeuten, dass zwischen den Ladungsträgern, d.h. zwischen den Ionen, mit zunehmender Konzentration zunehmende Wechselwirkungen auftreten, die die bei der Ableitung von Gl. (1.6-60) angenommene, von anderen Ionen unbeeinflusste elektrische Beweglichkeit der Ionen einschränken. Bei den schwachen Elektrolyten ist wegen des kleinen Dissoziationsgrades die Konzentration der Ionen so gering (nach Tab. 1.6-7 beträgt der Dissoziationsgrad für eine 10^{-1} M Essigsäurelösung bei 298 K nur 0.0133), dass sich aufgrund ihrer großen gegenseitigen Entfernung diese Wechselwirkungskräfte nicht so deutlich bemerkbar machen. Bei ihnen überwiegt bei weitem der Einfluss der Konzentrationsabhängigkeit von α .

Wenn wir uns nun zum Abschluss des einführenden Kapitels der Betrachtung der interionischen Wechselwirkung zuwenden, verlassen wir damit die von uns bisher (mit Ausnahme der Hydratation) vorausgesetzte Annahme eines idealen Verhaltens der Teilchen und leiten damit gleichzeitig über zur Behandlung des realen Verhaltens der Materie (vgl. Abschnitt 2.1).

Für die starken Elektrolyte schreiben wir in formaler Analogie zu Gl. (1.6-59)

$$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} = f_A \quad (1.6-64)$$

und nennen f_A den *Leitfähigkeitskoeffizienten*.

Wir suchen nach einer Modellvorstellung für den Aufbau einer Elektrolytlösung und für die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte und versuchen dann, die Auswirkung dieser Kräfte auf die elektrolytische Leitfähigkeit, d.h. den Leitfähigkeitskoeffizienten, zu berechnen. Wir folgen dabei den Vorstellungen von Debye und Hückel.

Modell der Elektrolytlösung

Wir setzen voraus, dass starke Elektrolyte bei allen Konzentrationen vollständig dissoziiert sind. Die Io-

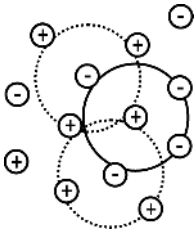


Abb. 1.6-16 Nahordnung in Elektrolytlösungen.

nen sind solvatisiert. Wir betrachten sie als kugelförmige, nicht polarisierbare Ladungen mit einem kugelsymmetrischen elektrischen Feld. Zwischen ihnen sind anziehende und abstoßende elektrostatische Kräfte wirksam (andere als Coulomb-Kräfte schließen wir aus), aufgrund derer es zur Ausbildung einer *Nahordnung* kommt. Diese Nahordnung rührt daher, dass sich jedes Ion mit Ionen des entgegengesetzten Vorzeichens zu umgeben versucht, so wie es in Abb. 1.6-16 angedeutet ist. Jedes Ion ist also gleichzeitig *Zentralion* und Bestandteil der *Ionenwolke* eines Nachbarions. Wie ungeladene Teilchen unterliegen die Ionen aber auch einer ungeordneten *thermischen Bewegung*, die der Ausbildung der Nahordnung entgegenwirkt. Wir gehen weiterhin davon aus, dass die Coulomb'sche Anziehungsenergie klein ist gegenüber der thermischen Bewegungsenergie. Da die Coulomb-Kräfte mit dem Quadrat des Abstandes abfallen, können wir diese Forderung erfüllen, wenn wir nur hinreichend verdünnte Lösungen betrachten, bei denen die Ionen im Mittel weit voneinander entfernt sind. In diesen verdünnten Lösungen können wir die Dielektrizitätskonstante der Lösung als identisch mit der des Lösungsmittels annehmen.

Wenn wir eine solche Lösung in ein äußeres elektrisches Feld bringen, so werden, wie wir es in Abschnitt 1.6.2 ausgeführt haben, die Ionen entsprechend ihrer Ladung auf eine der beiden Elektroden zuwandern. Zusätzlich zu den in Abschnitt 1.6.2 behandelten Effekten müssen wir aber zwei weitere berücksichtigen, die man als *Relaxationseffekt* und *elektrophoretischen Effekt* bezeichnet. Der *Relaxationseffekt* rührt daher, dass unter dem Einfluss des elektrischen Feldes die entgegengesetzt geladenen Ionen in entgegengesetzter Richtung beschleunigt werden. Dadurch wird die Nahordnung gestört, die Ionenwolke muss immer wieder neu aufgebaut werden, was einige Zeit beansprucht. Ein Ion wandert deshalb dem Schwerpunkt seiner Ionenwolke etwas voraus. Daraus resultiert eine zurückhaltende Kraft, eine Bremswirkung. Bei der Einführung der Stokes'schen Reibung in Abschnitt 1.6.2 waren wir von einer Bewegung der Ionen in einem ruhenden Medium ausgegangen. Wir müssen nun aber beachten, dass die Ionen der Ionenwolke mit ihren Hydrathüllen in entgegengesetzter Richtung wie das Zentralion mit seiner Hydrathülle wandern.

Dadurch wird der Reibungseffekt noch verstärkt (*elektrophoretischer Effekt*). Bevor wir uns jedoch mit der Berechnung des Leitfähigkeitskoeffizienten beschäftigen können, müssen wir uns der quantitativen Behandlung der interionischen Wechselwirkung zuwenden, auf die wir auch später bei der Besprechung der Aktivitäten (Abschnitt 2.5.5) zurückgreifen werden.

Quantitative Behandlung der interionischen Wechselwirkung

Für die von uns angenommene kugelsymmetrische Ladungsverteilung um das Zentralion liefert die

Poisson'sche Gleichung

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1.6-65)$$

den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Potential $\varphi(r)$, der Ladungsdichte $\rho(r)$ und dem Abstand r vom Zentralion, wenn ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Mediums und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ist. Wir übernehmen diese Gleichung ohne Ableitung aus den Lehrbüchern der Elektrostatik.

Für die Berechnung der interionischen Wechselwirkung benötigen wir die Kenntnis von $\varphi(r)$. Wir erhalten sie, wenn wir die Poisson'sche Gleichung lösen, wozu wir allerdings zuvor die Ladungsdichte $\rho(r)$ kennen müssen. Wir wollen sie mithilfe einer Analogie-betrachtung herleiten. Wie wir oben ausgeführt haben, liegt in unserer Elektrolytlösung ein Wechselspiel zweier Energien vor, der elektrostatischen Anziehung, für ein Ion der Ladung $z_i \cdot e$ im Potential $\varphi(r)$ gegeben durch $z_i \cdot e \cdot \varphi(r)$, und der thermischen Energie. Ein vergleichbares Wechselspiel, nämlich zwischen der potentiellen Energie $m \cdot g \cdot h$ [vgl. Gl. (1.1-3)] und der thermischen Energie, finden wir bei der Dichteverteilung im Schwerfeld der Erde (barometrische Höhenformel). Für das Verhältnis ${}^1N_i(r)/{}^1\bar{N}_i$ von Zahl ${}^1N_i(r)$ der Ionen pro Volumeneinheit im Abstand r vom Zentralatom zur mittleren Zahl ${}^1\bar{N}_i$ dieser Ionen in der Volumeneinheit der Lösung ergibt sich deshalb

$$\frac{{}^1N_i(r)}{{}^1\bar{N}_i} = e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT}} \quad (1.6-66)$$

Die Ladungsdichte $\rho(r)$ erhalten wir, wenn wir die Ionen-dichte ${}^1N_i(r)$ mit der Ladung $z_i \cdot e$ dieser Ionen multiplizieren und über alle Ionenarten i summieren:

$$\rho(r) = \sum_i z_i e {}^1\bar{N}_i e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT}} \quad (1.6-67)$$

Ist in einer sehr verdünnten Lösung $z_i e \varphi(r) \ll kT$ (s. oben), so können wir die e-Funktion in einer Reihe

entwickeln

$$e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT}} = 1 - \frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT} \right)^2 + \dots \quad (1.6-68)$$

und die Reihe nach dem 2. Glied abbrechen. Es ist dann

$$\varphi(r) = \sum_i z_i e^1 \bar{N}_i \left(1 - \frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT} \right) \quad (1.6-69)$$

$$\varphi(r) = \sum_i z_i e^1 \bar{N}_i - \frac{e^2 \varphi(r)}{kT} \sum_i z_i^2 \cdot \bar{N}_i \quad (1.6-70)$$

Diesen Ausdruck können wir weiter vereinfachen. Wegen der Elektroneutralitätsbedingung muss der erste Term, der lediglich die Summation aller Ladungen beinhaltet, null sein. Beachten wir weiterhin, dass

$$^1 \bar{N}_i = N_A \cdot c_i \quad (1.6-71)$$

mit der Stoffmengenkonzentration c_i ist, und führen wir nach Lewis und Randall für

$$\frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = I \quad (1.6-72)$$

den Begriff *Ionenstärke*

ein, so ergibt sich aus Gl. (1.6-70) für

die Ladungsdichte

$$\varphi(r) = -\frac{2N_A e^2 I}{kT} \cdot \varphi(r) \quad (1.6-73)$$

Die Poisson'sche Gleichung erhält somit die Form

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right) = \frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \varphi(r) \quad (1.6-74)$$

Zweckmäßigerweise setzen wir noch als Abkürzung

$$\frac{1}{\beta} = \left(\frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (1.6-75)$$

und schreiben für die Poisson'sche Gleichung, die man nun

Poisson-Boltzmann-Gleichung nennt,

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right) = \left(\frac{1}{\beta} \right)^2 \cdot \varphi(r) \quad (1.6-76)$$

Die Lösung dieser Gleichung (vgl. Mathematischer Anhang P) führt zu

$$\varphi(r) = \frac{A}{r} e^{-\frac{r}{\beta}} + \frac{B}{r} \cdot e^{\frac{r}{\beta}} \quad (1.6-77)$$

mit den beiden Integrationskonstanten A und B . Für ihre Bestimmung stehen uns zwei Bedingungen zur Verfügung, die Forderung, dass für $r \rightarrow \infty$ $\varphi(r)$ gegen null gehen muss, und die Elektroneutralitätsbedingung. Wir erkennen unmittelbar, dass die erste Bedingung nur erfüllt werden kann, wenn $B = 0$ ist. Gleichung (1.6-77) reduziert sich also auf

$$\varphi(r) = \frac{A}{r} e^{-\frac{r}{\beta}} \quad (1.6-78)$$

Die Elektroneutralitätsbedingung fordert, dass die gesamte Ladung der Ionenwolke gleich der Ladung des Zentralions, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen ist. Die gesamte Ladung der als kugelsymmetrisch angenommenen Ionenwolke erhalten wir durch Integration der Ladungsdichte über den gesamten Raum der Ionenwolke. Die Ladungsdichte in Abhängigkeit von r erhalten wir durch Einsetzen von Gl. (1.6-78) in Gl. (1.6-73) unter Berücksichtigung von Gl. (1.6-75)

$$\varphi(r) = -\epsilon_r \epsilon_0 \cdot \frac{A}{\beta^2 r} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \quad (1.6-79)$$

so dass die gesamte Ladung der Ionenwolke gegeben ist durch

$$\int_V \varphi dV = -\epsilon_r \epsilon_0 \cdot A \int_a^\infty \frac{1}{\beta^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \cdot 4\pi r^2 dr \quad (1.6-80)$$

wobei berücksichtigt ist, dass sich die Ionenwolke vom kleinstmöglichen Abstand vom Zentralion ($a =$ Radius des Ions i) bis ins Unendliche erstreckt. Die rechte Seite von Gl. (1.6-80) muss nach dem oben Gesagten gleich dem negativen Wert der Ladung des Zentralions sein, so dass wir mit

$$-z_i \cdot e = -4\pi \epsilon_r \epsilon_0 \cdot A \int_{\frac{a}{\beta}}^\infty \frac{r}{\beta} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \cdot d\left(\frac{r}{\beta}\right) \quad (1.6-81)$$

eine Bestimmungsgleichung für A erhalten. Partielle Integration liefert $\left(1 + \frac{a}{\beta}\right) e^{-\frac{a}{\beta}}$, so dass wir für A den Wert

$$A = \frac{z_i e}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \frac{e^{\frac{a}{\beta}}}{\left(1 + \frac{a}{\beta}\right)} \quad (1.6-82)$$

finden. Setzen wir Gl. (1.6-82) in Gl. (1.6-78) ein, so ergibt sich schließlich für das Potential $\varphi(r)$

$$\varphi(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{e^{\frac{a}{\beta}}}{1 + \frac{a}{\beta}} \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\beta}}}{r} \quad (1.6-83)$$

Diese Gleichung ist die zentrale Gleichung der Debye-Hückel'schen Theorie.

Wir wollen sie deshalb ein wenig näher diskutieren. Das Potential $\varphi(r)$ sollte aus zwei Anteilen aufgebaut sein, einem Anteil $\varphi_z(r)$, der vom Zentralion, und einem Anteil $\varphi_w(r)$, der von der Ionenwolke herrührt. Der erste Anteil ist durch

$$\varphi_z(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (1.6-84)$$

gegeben. Für den zweiten folgt aus Gl. (1.6-83) und Gl. (1.6-84)

$$\varphi_w(r) = \varphi(r) - \varphi_z(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \cdot \left(\frac{e^{\frac{a}{\beta}}}{1 + \frac{a}{\beta}} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} - 1 \right) \quad (1.6-85)$$

Gleichung (1.6-84) würde auch bei Abwesenheit jeglicher interionischer Wechselwirkung gültig bleiben. Gleichung (1.6-85) wird bestimmt durch die Größe β und beschreibt die eigentliche interionische Wechselwirkung. Nach Gl. (1.6-75) ist β umgekehrt proportional der Wurzel aus der Ionenstärke. Geht die Konzentration und somit nach Gl. (1.6-72) auch die Ionenstärke gegen null, so strebt β gegen ∞ und nach Gl. (1.6-85) $\varphi_w(r)$ gegen null. Wir nähern uns dem idealen Verhalten an.

Die Größe β hat die Dimension einer Länge. Man bezeichnet sie als Radius der Ionenwolke, weil in diesem Abstand vom Mittelpunkt des Zentralatoms die Ladungsdichte $d\rho/dr = \rho 4\pi r^2$ innerhalb der Ionenwolke maximal ist. Wir sehen dies sofort, wenn wir in Gl. (1.6-79) den aus Gl. (1.6-82) folgenden Wert für A einsetzen,

$$\rho(r) = -\frac{z_i \cdot e}{4\pi\beta^2} \cdot \frac{e^{\frac{a}{\beta}}}{\left(1 + \frac{a}{\beta}\right)} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \quad (1.6-86)$$

durch Multiplikation mit $4\pi r^2 dr$ die Ladung innerhalb einer Kugelschale mit dem Radius r und der Dicke dr berechnen,

$$\rho \cdot 4\pi r^2 dr = \text{const.} \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} dr \quad (1.6-87)$$

und nach Bilden der 1. Ableitung den Extremwert von $\rho \cdot 4\pi r^2$ bestimmen:

$$\frac{d(\rho 4\pi r^2)}{dr} = 0 = \text{const.} \cdot \left[e^{-\frac{r}{\beta}} - \frac{1}{\beta} \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \right] \quad (1.6-88)$$

Tab. 1.6-8 Radius der Ionenwolke im Wasser bei 298 K für verschiedene Salztypen (z^+ , z^- bzw. z^+ , z^+) in Abhängigkeit von der Konzentration.

$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	Salztyp			
	$\beta(1,1)/\text{nm}$	$\beta(1,2)/\text{nm}$	$\beta(2,2)/\text{nm}$	$\beta(1,3)/\text{nm}$
10^{-1}	0.96	0.55	0.48	0.39
10^{-2}	3.04	1.76	1.52	1.24
10^{-3}	9.6	5.55	4.81	3.93
10^{-4}	30.4	17.6	15.2	12.4

Diese Gleichung ist erfüllt für

$$r(\rho 4\pi r^2)_{\text{max}} = \beta \quad (1.6-89)$$

Setzen wir in Gl. (1.6-75) die universellen Konstanten ein, so erhalten wir

für den Radius der Ionenwolke

$$\beta = 6.288 \cdot 10^{-11} \left(\frac{\text{mol}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right)^{1/2} \left(\frac{\epsilon_r T}{I} \right)^{1/2} \quad (1.6-90)$$

und für den speziellen Fall wässriger Lösungen bei 298 K [$\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) = 78.30$]

$$\beta(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) =$$

$$1.358 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}} \right)^{1/2} \left(\sum z_i^2 c_i \right)^{-1/2} \quad (1.6-91)$$

Tabelle 1.6-8 zeigt uns, dass die nach Gl. (1.6-91) berechneten Radien der Ionenwolke mit abnehmender Konzentration und abnehmender Ionenladung stark zunehmen. Bei 10^{-1} M Lösungen sind die Radien der Ionenwolke in der Größenordnung der Ionenradien, bei 10^{-4} M Lösungen jedoch um fast zwei Zehnerpotenzen größer.

Wir wollen nun zum Schluss noch nach dem Potential der Ionenwolke am Rand des Zentralions fragen. Dieses Problem wird uns später (Abschnitt 2.5.5) noch sehr beschäftigen. Da kein Ion der Ionenwolke dichter als bis auf den Abstand a an den Mittelpunkt des Zentralions herankommen kann, erhalten wir das gesuchte Potential, indem wir in Gl. (1.6-85) r durch a ersetzen:

$$\varphi_w(r=a) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a} \left(\frac{e^{\frac{a}{\beta}}}{1 + \frac{a}{\beta}} \cdot e^{-\frac{a}{\beta}} - 1 \right) \quad (1.6-92)$$

$$\varphi_w(r=a) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\beta + a} \quad (1.6-93)$$

Berechnung des Leitfähigkeitskoeffizienten f_Λ

Debye, Hückel und Onsager verknüpften zur Berechnung des Leitfähigkeitskoeffizienten f_Λ die oben entwickelte Theorie der interionischen Wechselwirkung mit der Kontinuitätsgleichung der Hydrodynamik. In Anbetracht der sehr schwierigen mathematischen Behandlung wollen wir uns hier damit begnügen, die Resultate der Berechnungen anzugeben. Aufgrund der Existenz des Relaxationseffektes und des elektrophoretischen Effektes setzt sich die molare Leitfähigkeit Λ_c aus drei Anteilen zusammen, der molaren Grenzleitfähigkeit Λ_0 , dem Relaxationsanteil Λ_{rel} und dem elektrophoretischen Anteil Λ_{el} :

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \Lambda_{\text{rel}} - \Lambda_{\text{el}} \quad (1.6-94)$$

Aus den Ausführungen bezüglich des Modells der Elektrolytlösung dürfen wir schließen, dass Λ_{rel} und Λ_{el} stark von den Ladungszahlen der Ionen und dem Radius β der Ionenwolke abhängen werden. Weiterhin sollte beim Relaxationseffekt die Geschwindigkeit des Zentralions im Feld eine Rolle spielen. Für diese ist Λ_0 ein Maß. Beim elektrophoretischen Effekt ist zu erwarten, dass wegen der gegensinnigen Bewegung des Ions und der Ionen der Ionenwolke wieder das Stockes'sche Reibungsgesetz und damit die Viskosität eine Rolle spielt. Für einen einfachen, vollständig dissoziierten Elektrolyten findet man

$$\Lambda_{\text{rel}} = \frac{e^2}{3k} \frac{|z^+ z^-| q}{1 + \sqrt{q}} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 T} \cdot \Lambda_0 \cdot \frac{1}{\beta} \quad (1.6-95)$$

$$\Lambda_{\text{el}} = \frac{F \cdot e}{6\pi} \cdot \frac{|z^+| + |z^-|}{\eta} \cdot \frac{1}{\beta} \quad (1.6-96)$$

mit

$$q = \frac{|z^+ z^-|}{|z^+| + |z^-|} \cdot \frac{\Lambda_0^+ + \Lambda_0^-}{|z^+| \Lambda_0^- + |z^-| \Lambda_0^+} \quad (1.6-97)$$

Fassen wir die Gl. (1.6-94) bis (1.6-96) zusammen und berücksichtigen noch Gl. (1.6-90), so erhalten wir

$$\begin{aligned} \Lambda_c = \Lambda_0 - & \left[8.8606 \cdot 10^{+4} \left(\frac{\text{K}^{3/2} \text{m}^{3/2}}{\text{mol}^{1/2}} \right) \frac{1}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \right. \\ & \cdot \frac{|z^+ z^-| q}{1 + \sqrt{q}} \Lambda_0 + 1.304 \cdot 10^{-5} \frac{\text{A}^2 \text{s}^2 \text{m}^{1/2} \text{K}^{1/2}}{\text{mol}^{3/2}} \\ & \left. \cdot \frac{1}{\eta (\epsilon_r T)^{1/2}} (|z^+| + |z^-|) \right] \sqrt{I} \end{aligned} \quad (1.6-98)$$

Dabei ist die Viskosität in $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ einzusetzen. Wenden wir diesen Ausdruck auf wässrige Elektrolytlösungen bei 298 K an, für die $\epsilon_r = 78.30$ und $\eta = 0.890 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ist, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \Lambda_c = \Lambda_0 - & \left[2.486 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^{1/2} \frac{|z^+ z^-| q}{1 + \sqrt{q}} \Lambda_0 \right. \\ & \left. + 9.592 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^{7/2}}{\text{mol}^{3/2} \Omega} (|z^+| + |z^-|) \right] \sqrt{I} \end{aligned} \quad (1.6-99)$$

Für 1,1-wertige Elektrolyte ist $|z^+| = |z^-| = 1$ und q aus Gl. (1.6-97) nimmt den Wert $\frac{1}{2}$ an, so dass für diesen speziellen Fall gilt

$$\begin{aligned} \Lambda_c(1,1\text{-wertig}) = \\ \Lambda_0 - [7.281 \cdot 10^{-3} \Lambda_0 + 1.918 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}] \\ \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^{1/2} \sqrt{c} \end{aligned} \quad (1.6-100)$$

Wir sehen, dass wir bei den verwendeten Zahlenwerten die Stoffmengenkonzentration in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ einsetzen müssen und die molare Leitfähigkeit in $\text{m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ erhalten. Wollen wir die Konzentration als Molarität, d. h. in mol dm^{-3} , und die molare Leitfähigkeit in $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ angeben, so wie wir es in den Tabellen getan haben, so folgt aus Gl. (1.6-100)

$$\begin{aligned} \Lambda_c(1,1\text{-wertig}) = \\ \Lambda_0 - [0.2302 \Lambda_0 + 60.68 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}] \\ \cdot \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right)^{1/2} \sqrt{c} \end{aligned} \quad (1.6-101)$$

und

für den Leitfähigkeitskoeffizienten f_Λ

$$\begin{aligned} f_\Lambda(1,1\text{-wertig}) = \\ 1 - \frac{1}{\Lambda_0} [0.2302 \Lambda_0 + 60.68 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}] \\ \cdot \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right)^{1/2} \sqrt{c} \end{aligned} \quad (1.6-102)$$

Wir erkennen sofort die Übereinstimmung mit dem Kohlrausch'schen \sqrt{c} -Gesetz [vgl. Gl. (1.6-40)].

Bedenken wir, dass wir bei der Ableitung der interionischen Wechselwirkung die Bedingung erfüllen mussten, dass die Coulomb'sche Wechselwirkungsenergie $\ll kT$ sein musste, was nur bei sehr verdünnten Lösungen gilt, so verstehen wir, dass auch die Debye-Hückel-Onsager'sche Theorie nur bei hohen Verdünnungen ($\ll 10^{-2} \text{ M}$) eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis liefert.

Selbstverständlich spielt die interionische Wechselwirkung auch bei schwachen Elektrolyten eine Rolle, doch wird, wie wir bereits oben diskutiert haben, die Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades einen größeren Einfluss auf die molare Leitfähigkeit haben als die interionische Wechselwirkung. Bei einer genauen Untersuchung müssen wir bei schwachen Elektrolyten deshalb anstelle von Gl. (1.6-59) schreiben

$$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} = f_\Lambda \cdot \alpha \quad (1.6-103)$$

Für den Leitfähigkeitskoeffizienten eines schwachen 1,1-wertigen Elektrolyten folgt unter Beachtung von Gl. (1.6-102) für 298 K

$$f_\Lambda = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0 \cdot \alpha} = 1 - \frac{0.2302 \Lambda_0 + 60.68 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}}{\Lambda_0} \cdot \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right)^{1/2} \sqrt{\alpha c} \quad (1.6-104)$$

Dabei muss beachtet werden, dass α eine Funktion von c ist.

1.6.10 Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen

Dank der Tatsache, dass die molare Leitfähigkeit eine einfache Funktion der Konzentration ist, bieten sich Leitfähigkeitsmessungen für Konzentrationsbestimmungen an. Darauf gründen sich verschiedene Anwendungen im Bereich der Thermodynamik (Bestimmung des Ionenproduktes des Wassers, Bestimmung des Löslichkeitsproduktes eines schwerlöslichen Salzes, Bestimmung der Lösungswärme eines schwerlöslichen Salzes, Bestimmung von thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten schwacher Elektrolyte), worauf wir bei gegebener Gelegenheit in Kapitel 2 noch zurückkommen werden. Auch für kinetische Untersuchungen können Leitfähigkeitsmessungen in Frage kommen, und zwar dann, wenn bei der Reaktion Ionen entstehen oder verschwinden oder wenn langsam wandernde Ionen durch schnell wandernde ersetzt werden oder umgekehrt.

Aus diesem Grund eignen sich Leitfähigkeitsmessungen auch als Indikator bei Titrationsen. In Abb. 1.6-17 ist der Leitfähigkeitsverlauf bei der Titration einer Säure dargestellt. Auf der Abszisse ist die Menge zugesetzter Lauge, auf der Ordinate die Leitfähigkeit aufgetragen. Im anfänglichen Teil sinkt die Leitfähigkeit, weil die schnell wandernden Protonen durch langsamer wandernde Alkali-Ionen ersetzt werden. Hinter dem Äquivalenzpunkt steigt die Leitfähig-

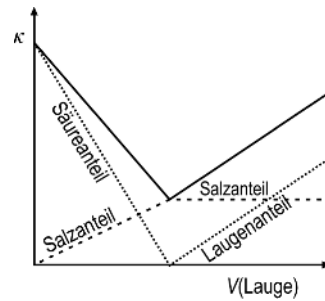


Abb. 1.6-17 Leitfähigkeitstitration einer Säure.

keit wieder, da ohne weitere chemische Reaktion Alkali- und Hydroxid-Ionen hinzukommen.

Bislang haben wir noch nicht davon gesprochen, dass bei der elektrolytischen Ionenwanderung auch ein Isotopieeffekt auftritt. Er ist zwar klein, doch ist es gelungen, unter Ausnutzung dieses Effektes Isotopenanreicherungen bei festen und geschmolzenen Salzen, bei wässrigen Lösungen und bei Metallen zu erzielen.

1.6.11 Kernpunkte des Abschnitts 1.6

- ☑ Erstes und zweites Faraday'sches Gesetz, Abschnitt 1.6.1
- ☑ Zersetzungsspannung, Abschnitt 1.6.1
- ☑ Elektrolyse – galvanische Stromerzeugung, Abschnitt 1.6.1
- ☑ Stokes'sches Gesetz, Gl. (1.6-21)
- ☑ Elektrische Beweglichkeit der Ionen, Gl. (1.6-23)
- ☑ Spezifische Leitfähigkeit, Gl. (1.6-28)
- ☑ Molare Leitfähigkeit, Gl. (1.6-29)
- ☑ Erstes Kohlrausch'sches Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen, Gl. (1.6-33)

Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit, Abschnitt 1.6.4

- ☑ Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz, Gl. (1.6-40)
- ☑ Messung elektrischer Ionenbeweglichkeiten und Überföhrungszahl, Abschnitt 1.6.5

Hydratation der Ionen, Abschnitt 1.6.6

- ☑ Walden'sche Regel, Gl. (1.6-51)

Schwache Elektrolyte, Abschnitt 1.6.8

- ☑ Ostwald'sches Verdünnungsgesetz, Gl. (1.6-60)

Starke Elektrolyte – Debye-Hückel-Onsager-Theorie, Abschnitt 1.6.9

- ☑ Leitfähigkeitskoeffizient, Gl. (1.6-64)
- ☑ Poisson'sche Gleichung, Gl. (1.6-65)
- ☑ Ionenstärke, Gl. (1.6-72)
- ☑ Poisson-Boltzmann-Gleichung, Gl. (1.6-76)
- ☑ Radius der Ionenwolke, Gl. (1.6-90), (1.6-91)
- ☑ Leitfähigkeitskoeffizient, Berechnung, Gl. (1.6-102)

Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen, Abschnitt 1.6.10

1.6.12 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.6

1 In einem Stromkreis sind ein Knallgas- und ein Silbercoulometer hintereinandergeschaltet. Welches Volumen hat das entwickelte Knallgas bei 0.960 bar und 298 K, wenn im Silbercoulometer 856 mg Silber abgeschieden worden sind?

2 In einer elektrolytischen Zelle misst man für eine 0.001 M Kaliumnitratlösung bei 291 K einen Widerstand von 3866.3Ω . Für reines Wasser fand man $96 \cdot 10^4 \Omega$. Wie groß ist die molare Leitfähigkeit einer 0.001 M Rubidiumchloridlösung, wenn man bei der gleichen Temperatur für eine solche Lösung einen Widerstand von 3698.0Ω erhält? [$\Lambda(0.001 \text{ M KNO}_3) = 123.65 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]

3 Bei 298 K beträgt die Leitfähigkeit einer gesättigten AgBr-Lösung $15.37 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Wie groß ist die Löslichkeit des AgBr bei dieser Temperatur (in g dm^{-3}), wenn das zum Lösen verwendete Wasser eine Leitfähigkeit von $4.05 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ besitzt? Die molaren Grenzleitfähigkeiten wässriger Lösungen von AgNO_3 , HNO_3 und HBr betragen bei der gleichen Temperatur $133.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $420.0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ bzw. $429.4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

4 In einer 0.1 M NaCl-Lösung beträgt bei 291 K die Überföhrungszahl des Cl^- -Ions 0.617. Bei der gleichen Temperatur und Konzentration ist die molare Leitfähigkeit des NaCl $92.02 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Mit welcher Geschwindigkeit wandern die Chlorid-Ionen und die Natrium-Ionen, wenn an die 90 mm voneinander entfernten Elektroden eine Spannung von 5.2 V angelegt wird?

5 Die molare Grenzleitfähigkeit des Tetrabutylammoniumpikrats betrögt in Nitrobenzol bei 298 K $27.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, die Viskosität dieses Lösungsmittels bei der gleichen Temperatur $1.811 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wie groß ist die molare Grenzleitfähigkeit des Tetrabutylammonium-Ions bei 298 K in Pyridin, wenn für dessen Viskosität $0.8824 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben werden und die molare Grenzleitfähigkeit des Pikat-Ions in Pyridin bei 298 K $33.7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ist?

6 Für die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit des Kaliumnitrats findet man bei 291 K folgende Werte:

$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.002	0.005
$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$	125.50	125.18	124.44	123.65	122.60	120.47
$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5
$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$	118.19	115.21	109.86	104.79	98.74	89.24

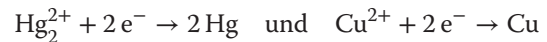
Man ermittle die molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 und vergleiche die experimentell gefundene Konzentrationsabhängigkeit mit der von der Debye-Hückel-Onsager'schen Theorie vorausgesagten. Bei 291 K betragen $\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) = 80.8$ und $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 106 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7 Für die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit der Benzoesäure bei 298 K findet man folgende Werte:

$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	$9.02 \cdot 10^{-5}$	$1.91 \cdot 10^{-4}$	$2.63 \cdot 10^{-4}$	$3.81 \cdot 10^{-4}$	$7.51 \cdot 10^{-4}$
$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$	212.94	166.03	147.66	127.85	96.68
$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$2.05 \cdot 10^{-3}$	$7.22 \cdot 10^{-3}$	$1.436 \cdot 10^{-2}$
$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$	82.94	75.68	62.17	34.96	24.86

Man versuche, die Konzentrationsabhängigkeit entsprechend Gl. (1.6-40) und Gl. (1.6-63) darzustellen. Was ist aus dem Resultat zu folgern? Wie groß ist die molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 ? Die molare Grenzleitfähigkeit des Natriumbenzoats betrögt bei der gleichen Temperatur $82.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, die von NaCl $126.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ und die von HCl $426.0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Wie groß ist der Dissoziationsgrad der Benzoesäure bei den oben angegebenen Konzentrationen? Man ermittle die Dissoziationskonstante der Benzoesäure nach Gl. (1.6-58).

8 Schreiben Sie die Gesamtreaktion für eine funktionierende galvanische Zelle, die aus den beiden Halbzellenreaktionen



konstruiert wird. Welches Material, Hg oder Cu, ist die Anode? Wie groß ist ΔE^0 für die Zelle? Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_{eq} für die Gesamtreaktion bei 25 °C. Wie groß ist die elektromotorische Kraft dieser Zelle, wenn $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0.10 \text{ M}$ und $[\text{Cu}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$ ist?

9 Geschmolzenes ZnCl_2 wird in einer Elektrolysezelle durch Hindurchleiten eines Stroms von 3.0 A während einer bestimmten Zeit elektrolysiert. Dabei werden 24.5 g Zn abgeschieden. Wie lange muss dafür der Strom eingeschaltet werden? Was ist die chemische Gleichung für die Reaktion an der Kathode? An der Anode? Wieviel g Chlorgas werden dabei freigesetzt?

10 Eine Standard-Wasserstoff-Halbzelle wird mit einer Standard-Silber-Halbzelle gekoppelt. Natriumbromid wird zu der Silber-Halbzelle hinzugegeben, so dass ein Niederschlag von AgBr ausfällt. Die Zugabe erfolgt so lange, bis $[\text{Br}^-] = 1.00 \text{ M}$. Die Spannung an der Zelle betrögt an diesem Punkt 0.072 V. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt für Silberbromid.

11 Warum kann man angelaufenes Silberbesteck in heißer Kochsalzlösung mit Aluminiumfolie „reinigen“?

12 Ein galvanisches Element besteht aus zwei Pb/Pb²⁺-Halbzellen mit unterschiedlicher Blei(II)-Ionen-Konzentration. Erklären Sie, weshalb zwischen den beiden Bleielektroden eine elektrische Spannung auftritt. Wie ändert sich qualitativ die Spannung, wenn man zur Elektrolyt-Lösung mit der geringeren Blei(II)-Ionen-Konzentration folgende Salze gibt:

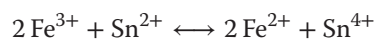
- a) Natriumnitrat
- b) Blei(II)-nitrat
- c) Natriumsulfat

Begründen Sie Ihre Aussagen.

13 In einer Kaliumdichromat-Lösung sind Dichromat- und Chrom-III-Ionen im Verhältnis 10 000 : 100 enthalten. Berechnen Sie, ob sich mit dieser Lösung Chloridionen oxidieren lassen, wenn der pH-Wert = 1 ist.

14

- a) Welches Standardpotential hat die Elektrode Ga²⁺/Ga bei 25 °C, wenn bei dieser Temperatur die Standardpotentiale $E_h^0(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}) = -0.529 \text{ V}$ und $E_h^0(\text{Ga}^{3+}, \text{Ga}^{2+}) = -0.650 \text{ V}$ betragen?
- b) Die Standard-Elektrodenpotentiale der Sn²⁺/Sn⁴⁺-Elektrode und der Fe²⁺/Fe³⁺-Elektrode bei 25 °C betragen +154 mV bzw. +772 mV. Berechnen Sie die freie Standard-Reaktionsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bei dieser Temperatur.

1.6.13 Literatur zu Abschnitt 1.6

Kortüm, G. (1972) *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim.

Bergmann, L. und Schaefer, C. (2003) Bestandteile der Materie, Atome, Moleküle, Atomkerne, Elementarteilchen, in *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 4, (Hrsg. W. v. Raith, mit Beitr. v. M. Fink, R.-D. Heuer, H. Kleinpoppen, K.-P. Lieb, N. Risch, P. Schmüser), 2. überarb. Aufl., Walter de Gruyter & Co. KG, Berlin.

Gileadi, E. (2011) *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Hamann, C.H., Hamnett, A. and Vielstich, W. (2007) *Electrochemistry*, 2nd edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Hamann, C.H. und Vielstich, W. (2005) *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Bard, A.J. and Faulkner, L.R. (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edn., John Wiley & Sons, New York.

Crow, D.R. (1994) *Principles and Applications of Electrochemistry* 4th edn., CRC Press, Boca Raton.

Kortüm, G. (1972) *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim.

1.7 Beugungserscheinungen und reziprokes Gitter

Wir hatten immer wieder gesehen, welche große Bedeutung der Kenntnis der mikroskopischen Struktur von Verbindungen zukommt. Die Methode, mit der man heute Strukturinformation (zumindest fester Stoffe) erhält, ist die Röntgenstrukturanalyse. Dabei beobachtet man die Beugungserscheinungen von Röntgenlicht nach Durchdringung fester Stoffe. Damit schließt dieser Abschnitt an die Versuche mit der Elektronenbeugung an (Abschnitt 1.4.6), bei der man die Wellennatur der Elektronen nutzt, um Beugungserscheinungen zu untersuchen. Alle diese Beugungserscheinungen unterliegen denselben Prinzipien, und wir werden sie auch noch an anderer Stelle nutzen. Der folgende Abschnitt soll dazu dienen, in die Prinzipien der Beugung an regelmäßigen geometrischen Strukturen einzuführen.

Bei Licht handelt es sich um elektromagnetische Strahlung, die eine elektrische und eine magnetische Feldkomponente besitzt. Beide folgen einer periodischen Schwingung im Raum. Elektrische und magnetische Komponenten stehen senkrecht aufeinander sowie auf der Ausbreitungsrichtung, wie in Abb. 1.7-1 angedeutet.

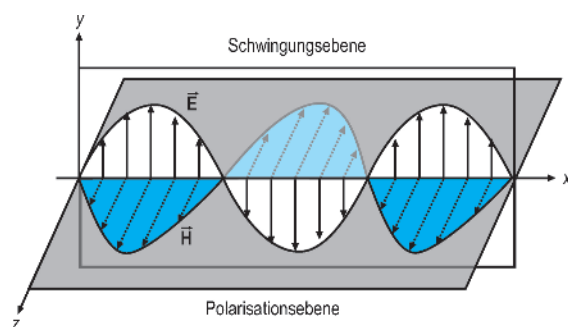


Abb. 1.7-1 Darstellung der Schwingung von elektrischen und magnetischen Felddichten bei elektromagnetischer Strahlung bei Ausbreitung in x-Richtung.

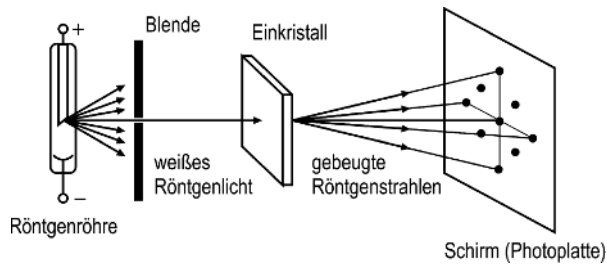


Abb. 1.7-2 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Röntgenbeugung nach Laue.

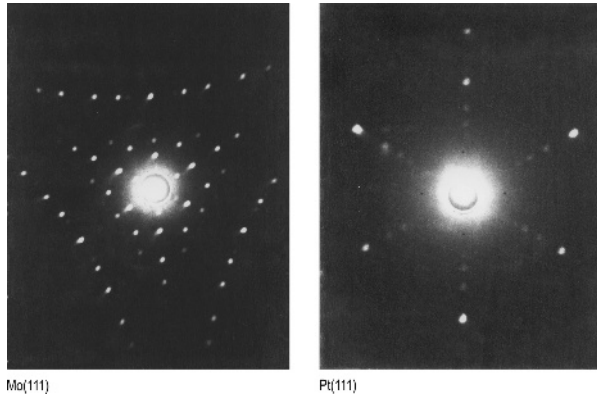


Abb. 1.7-3 Beugungsmuster von Mo und Pt, wobei die Kristalle in (111)-Richtung (Richtung der Raumdiagonalen der Gitter in Abb. 1.7-4) durchstrahlt werden.

Wir beschränken uns auf die Betrachtung des elektrischen Feldes (die magnetische Komponente kann analog beschrieben werden, ist aber für die folgenden Betrachtungen im Kontext des Buches von geringer Bedeutung, da wir magnetische Wechselwirkungen kaum betrachten):

$$E = E_0 \cdot \sin\{\omega(t - x/c)\} \quad (1.7-1)$$

Hier sind die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ (ν : Frequenz) und die Wellenlänge $\lambda = c2\pi/\omega$ mit der Phasenverschiebung Φ

$$\Phi = (2\pi/\lambda)x \quad (1.7-2)$$

verknüpft. Letztere wird wichtig, wenn zwei Lichtwellen interferieren. Für das Beugungsbild spielt die Kenntnis der Phasenverschiebung die entscheidende Rolle. Abbildung 1.7-2 zeigt schematisch eine Anordnung zur Durchführung der Röntgenbeugung (Laue-Anordnung). In Abb. 1.7-3 sind die Beugungsbilder von Pt und Mo gezeigt. Ein Gitter (Mo) gehört zum kubisch raumzentrierten Typ, das andere zum kubisch flächenzentrierten Typ, wie Abb. 1.7-4 zeigt.

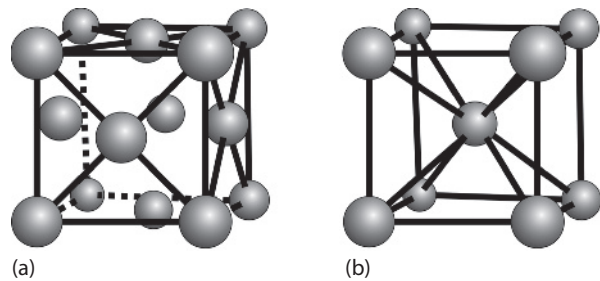


Abb. 1.7-4 Schematische Darstellung eines kubisch flächenzentrierten Gitters (a), sowie eines raumzentrierten Gitters (b).

Wir werden sehen, dass sich die Intensitätsverteilung im Beugungsbild aus der Überlagerung dreier Terme ergibt, die weitgehend unabhängig voneinander sind. Dies sind einmal die Primärintensität der Röntgenstrahlung, zum zweiten ein Term, der sich aus der Form der Elementarzelle ergibt, und zum dritten ein Term, der aus der periodischen Anordnung der Elementarzellen folgt. Man muss dazu wissen, dass die Wahrscheinlichkeit für die Beugung von Licht an einem Atom mit der Zahl der an diesem Atom vorhandenen Elektronen zusammenhängt. Daher haben wir die schweren Elemente Mo und Pt als Proben gewählt.

Im Folgenden wird nun die Beugung an einfachen Objekten (Spalten) diskutiert, um Einblick in die oben angesprochene Verteilung der Intensität im Raum und den Zusammenhang zur geometrischen Struktur des beugenden Objektes zu gewinnen.

1.7.1 Allgemeine Merkmale der Beugungserscheinungen

Beugungserscheinungen treten allgemein bei Wellen immer dort auf, wo diese durch Hindernisse begrenzt werden. Man findet dann auch im geometrischen Schattenbereich der Hindernisse eine Wellenerregung, d. h. die Begrenzung einer Welle verursacht eine Abweichung von der gradlinigen Wellenausbreitung. Diese Erscheinung wird umso deutlicher, je mehr die Dimension der Hindernisse oder der freien Durchlässe (Spalte, Löcher in Blenden) sich der Größenordnung der Wellenlänge nähert. An Hindernissen greifen also die Wellen um diese herum. Diese Erscheinung bezeichnet man als Beugung und die in die geometrischen Schattenräume hineindringenden Wellen als gebeugte Wellen. Die Deutung der Beugung ist mithilfe des Huygens-Fresnel'schen Prinzips möglich. Trifft eine ausgedehnte Wellenfront auf ein undurchlässiges Hindernis, das nur einen Teil der Wellenfront durchtreten lässt (z. B. eine Blende

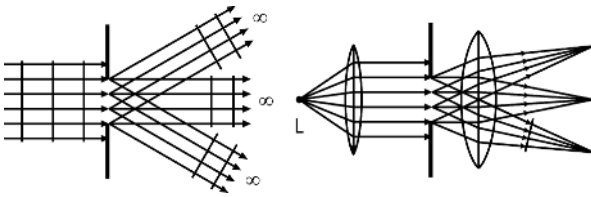


Abb. 1.7-5 Optischer Strahlengang bei der Beugung am Spalt.

mit Öffnung oder ein Gegenstand, der kleiner ist als die gesamte Wellenfront), so wird jeder Punkt des nicht behinderten Teils der Wellenfront Ausgangspunkt einer Elementarwelle, die sich kugelförmig ausbreitet und somit die Wellenerregung auch in die geometrische Schattenzone hineinträgt. Hier interferieren die Elementarwellen und erzeugen je nach den Gangunterschieden verschiedene Wellenerregungen. Das gebeugte Wellenfeld zeigt daher eine bestimmte Interferenzstruktur, die man Beugungsfigur nennt.

Bei der Behandlung optischer Beugungserscheinungen unterscheidet man zwei verschiedene Beugungsarten, die Fraunhofer'sche und die Fresnel'sche Beugung. Bei der Fraunhofer'schen Beugung liegt die Lichtquelle und der Beobachtungsort unendlich weit vom beugenden Objekt entfernt, d. h. die Beugungserscheinung wird mit ebenen Wellen beobachtet. Bei der praktischen Durchführung wird die Lichtquelle in den Brennpunkt einer Sammellinse gebracht und die Beugungsfigur in der Brennebene einer zweiten Sammellinse beobachtet (Abb. 1.7-5).

Von Fresnel'scher Beugung spricht man, wenn die Quelle oder der Beobachtungspunkt oder beide in endlicher Entfernung vom beugenden Hindernis liegen. Hier treten dann gekrümmte Wellenflächen, also divergente und konvergente Strahlenbündel auf. Die Fresnel'sche Beugung liegt vor bei Anordnungen ohne Linse mit kleinen Abständen. Die mathematische Behandlung der Fresnel'schen Beugung ist schwieriger als die der Fraunhofer'schen Beugung.

Wir beschränken uns auf die Diskussion der Fraunhofer'schen Beugung.

1.7.2 Fraunhofer'sche Beugung am Spalt

Eine ebene Welle (Parallelstrahlbündel) fällt senkrecht auf einen Spalt, dessen Breite d die Größenordnung der Lichtwellenlänge λ hat. Die Spaltebene ist eine Wellenfläche, alle ihre Punkte wirken als gleichphasig schwingende Erregerzentren von Elementarwellen gleicher Amplitude. Die Elementarwellen sind kohärent, ihre Überlagerung im Unendlichen ergibt die Fraunhofer'sche Beugungsfigur des Spaltes. Wir charakterisieren die

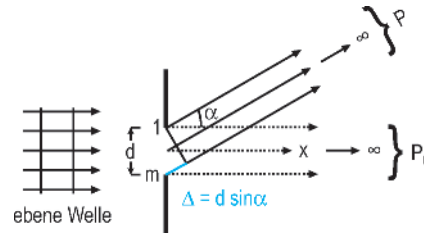


Abb. 1.7-6 Charakteristische Größen für die Diskussion des Gangunterschieds gebeugter Wellen.

einfallende Lichtwelle, die in x -Richtung auf den Spalt falle, durch den elektrischen Feldvektor $E = E_0 \cdot \sin\{\omega(t) - (x/c)\}$. Wir teilen die Spaltbreite d in m Teile, wobei m eine große ganze Zahl sei (Abb. 1.7-6).

In einer Ebene senkrecht zur Spaltlänge (Zeichenebene) verläuft dann aus jedem Spaltteil unter dem Winkel α zur Einfallsrichtung ein Elementarwellenstrahl der Amplitude $E(0)$. Die resultierende Amplitude $E(\alpha)$ in Richtung α im unendlich weit entfernten Punkt P ergibt sich durch Addition aller Teilstrahlamplituden unter Berücksichtigung der Phasenunterschiede der Teilwellen. Die Strahlen 1 und m haben einen Gangunterschied $\Delta = d \cdot \sin \alpha$, dem ein Phasenunterschied von $\Phi = (2\pi/\lambda)\Delta$, d. h. $\Phi = k \cdot \Delta$ mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\Delta = d \cdot \sin \alpha$, entspricht. Zwei benachbarte Teilstrahlen haben einen Gangunterschied $\delta = \frac{\Delta}{m} = (d/m) \sin \alpha$, dem ein Phasenunterschied von $\varphi = (2\pi d/\lambda m) \sin \alpha$ entspricht.

Wir führen die phasengerechte Addition der Teilwellenamplituden graphisch als entsprechende Vektoraddition durch. Jede Teilwelle wird dargestellt durch einen Vektor der Länge $E(0)$, die Vektoren zweier benachbarter Teilwellen bilden den Winkel φ miteinander (Abb. 1.7-7).

In Richtung der einfallenden Welle ist $\alpha = 0$ und damit $\Delta = \delta = 0$. Die Amplituden der Teilwellen addieren sich daher in dieser Richtung im Punkt P_0 algebraisch

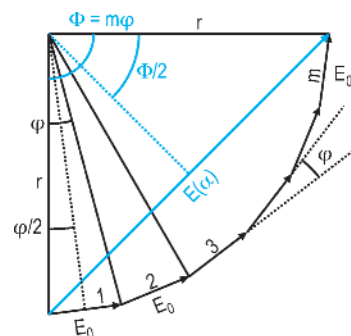


Abb. 1.7-7 Hilfskonstruktion für die Summation der Amplituden gebeugter Teilstrahlen.

zu $E(0) = mE_0$.

$$E(\alpha) = E(0) \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \cdot \sin \alpha\right)}{m \cdot \sin\left(\frac{\pi d}{\lambda m} \cdot \sin \alpha\right)} \quad (1.7-3)$$

Um nun exakt den Einfluss der gesamten Spaltbreite zu erfassen, muss noch der Grenzübergang $m \rightarrow \infty$ durchgeführt werden. Es ist

$$\begin{aligned} \lim_{m \rightarrow \infty} \left(m \cdot \sin \left[\frac{\pi d}{\lambda m} \sin \alpha \right] \right) &= \lim_{m \rightarrow \infty} \left(m \cdot \frac{\pi d}{\lambda m} \sin \alpha \right) \\ &= \frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha \end{aligned} \quad (1.7-4)$$

Somit folgt

$$E(\alpha) = E(0) \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \cdot \sin \alpha\right)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha} \quad (1.7-5)$$

Da nun die Lichtintensität proportional dem Quadrat der Lichtwellenamplitude ist, $I \sim E^2$, folgt für die Intensität $I(\alpha)$ in Richtung α

$$I(\alpha) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha\right)}{\left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha\right)^2} \quad (1.7-6)$$

Danach ist die Intensität null, d. h. es liegen Interferenzminima vor, unter solchen Winkeln α für die $(\pi d/\lambda) \sin \alpha = k\pi$ mit $k \neq 0$ ist (Abb. 1.7-8).

Damit ist die Bedingung für Minima:

$$d \sin \alpha = k\lambda, \quad k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.7-7)$$

Dem Wert $k = 0$ entspricht der Winkel $\alpha = 0$ bzw. $(\pi d/\lambda) \sin \alpha = 0$.

Bezeichnen wir $(\pi d/\lambda) \sin \alpha \equiv u$, so ist $(\sin u/u)_{u=0} = 1$, d. h. hier herrscht die Intensität I_0 .

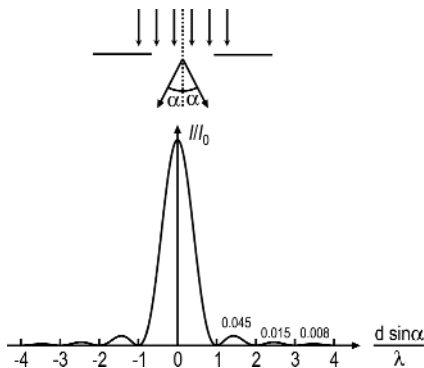


Abb. 1.7-8 Intensitätsverteilung bei der Beugung am Spalt.

Dieses ist die größte in der Beugungsfigur vorkommende Intensität, sie liegt in der Mitte der Beugungsfigur und wird als Hauptmaximum bezeichnet.

Zwischen den Minima liegen weitere Nebenmaxima, ihre Lage erhält man aus der Bedingung $dI/d\alpha = 0$. Sie liegen in guter Näherung unter solchen Winkeln α für die gilt:

$$d \sin \alpha = (2k+1) \lambda/2, \quad k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.7-8)$$

Die Intensität der Nebenmaxima ist nur gering, verglichen mit der Intensität I_0 des Hauptmaximums, und sie nimmt mit steigender Ordnungszahl schnell ab. Für sie gilt:

$$I_k = \frac{I_0}{\left(k + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2} \quad (1.7-9)$$

woraus für $k = 1, 2$ und 3 folgt: $I_1 = 0.045 I_0$, $I_2 = 0.016 I_0$ und $I_3 = 0.008 I_0$.

Außerdem ist bemerkenswert, dass die Breite des Hauptmaximums doppelt so groß ist wie die der Nebenmaxima. Die erhaltenen Bedingungen für die Beugungsstrukturen gelten in allen Ebenen senkrecht zur Spaltlänge. Bei der Beobachtung der Beugungsfigur im Endlichen mithilfe einer Linse entsteht daher in deren Brennebene ein System aus hellen und dunklen Streifen, die parallel zur Spaltlänge liegen.

Wegen der starken Intensitätsabnahme der Nebenmaxima mit steigender Ordnungszahl k , können nur die Beugungsstrukturen niedriger Ordnung beobachtet werden. Damit aber auch dieses möglich ist, darf die Spaltbreite d nicht wesentlich größer als die Wellenlänge λ sein, weil sonst die Minima und Maxima bei zu kleinen Winkeln α liegen und nicht mehr getrennt wahrgenommen werden können. Bei Verwendung von weißem Licht entstehen auf dem Schirm im Zentrum ein weißer Streifen und sonst farbige Streifen, da an jeder Stelle eine bestimmte Farbe durch Interferenz ausgelöscht wird, so dass die zugehörige Komplementärfarbe auftritt.

Bestimmung der Wellenlänge monochromatischen Lichtes aus der Breite des Hauptmaximums bei Beobachtung ohne Linse in großer Entfernung

Die interferierenden Teilstrahlen können in großer Entfernung als parallel angesehen werden, d. h. es gelten die Bedingungen der Fraunhofer'schen Beugung (Gl. (1.7-7)). Wenn mit a die Entfernung der beiden 1. Minima bezeichnet wird, gilt (s. Abb. 1.7-9)

$$\sin \alpha_1 = \frac{\lambda}{d} = \frac{a}{2L} \quad (1.7-10)$$

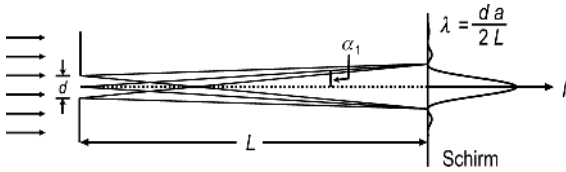


Abb. 1.7-9 Bestimmung der Wellenlänge aus der Position von Maxima und Minima.

und damit

$$\lambda = \frac{d \cdot a}{2L} \quad (1.7-11)$$

1.7.3 Fraunhofer'sche Beugung am Doppelspalt

Es sei d die Breite beider Spalte und D ihr gegenseitiger Abstand, wobei $D > d$ vorausgesetzt werde. Jeder Spalt entwirft einmal ein Beugungsbild, beide Beugungsbilder fallen zusammen und ergeben somit das gleiche Interferenzmuster, das bei einem Einzelspalt entsteht. Als weitere Erscheinung tritt aber noch hinzu, dass jetzt auch noch korrespondierende Strahlen aus beiden Spalten miteinander interferieren. Es kommt daher unter bestimmten Winkeln zu weiteren Auslöschungen, was zu einer Modulation des Einzelspaltbildes führt (Abb. 1.7-10).

Es sei $E(\alpha)$ die Amplitude des gebeugten Lichtes in Richtung α aus einem Einzelspalt. Die Wellen aus Richtung α aus beiden Spalten, die einander korrespondieren, haben einen Gangunterschied $\Delta = D \sin \alpha$ der einem Phasenunterschied von $\varphi = (2\pi/\lambda) D \sin \alpha$ entspricht. Die Gesamtamplitude $E_D(\alpha)$ in Richtung α ergibt sich dann durch die Addition der Einzelspaltamplituden unter Berücksichtigung des Phasenunterschiedes. Diese Addition kann wieder graphisch als Vektoraddition (siehe Abschnitt 1.7.2) erfolgen, als Ergebnis folgt:

$$E_D(\alpha) = 2 E(\alpha) \cos(\varphi/2) \quad (1.7-12)$$

Für den Einzelspalt hatten wir erhalten:

$$E_D(\alpha) = E(0) \cdot \frac{\sin(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha} \quad (1.7-13)$$

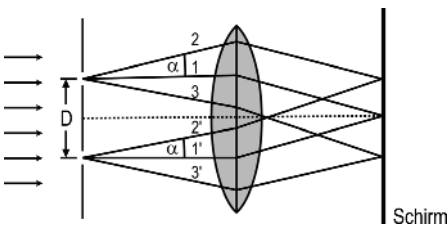


Abb. 1.7-10 Strahlengang bei der Beugung am Doppelspalt.

Damit folgt jetzt für die Intensität $I_D(\alpha) \sim E_D^2(\alpha)$ des am Doppelspalt gebeugten Lichtes (wobei noch die Beziehung $\sin 2\beta = 2 \sin \beta \cos \beta$ benutzt wird):

$$I_D(\alpha) = I_0 \cdot \left[\frac{\sin(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha} \right]^2 \cdot \left[\frac{\sin(\frac{\pi D}{\lambda} \sin \alpha)}{\sin(\frac{\pi D}{\lambda} \sin \alpha)} \right]^2 \quad (1.7-14)$$

Der erste Klammerterm rührt von der Beugung durch die Einzelspalte her, der zweite Term hat seinen Ursprung in der Interferenz des gebeugten Lichtes aus beiden Spalten. Es gelten folgende Bedingungen für die

Interferenzstrukturen (Abb. 1.7-11)

I. Klasse	Minima:	Maxima:
(Einzelspalt):	$d \sin \alpha = k\lambda$	$d \sin \alpha = (2k+1)\lambda/2$
	$k = 1, 2, 3, \dots$	
	und $\alpha = 0$	

Interferenzstrukturen

II. Klasse:	Minima:	Maxima:
	$D \sin \alpha = (2k'+1)\lambda/2$	$D \sin \alpha = k'\lambda$
	$k' = 0, 1, 2, \dots$	

Die Winkelbreite des Hauptmaximums I. Klasse ist $2\lambda/d$, die eines Maximums II. Klasse λ/D . Daher liegen im Hauptmaximum $z = (2\lambda/d)/(\lambda/D) = 2D/d$ Maxima II. Klasse.

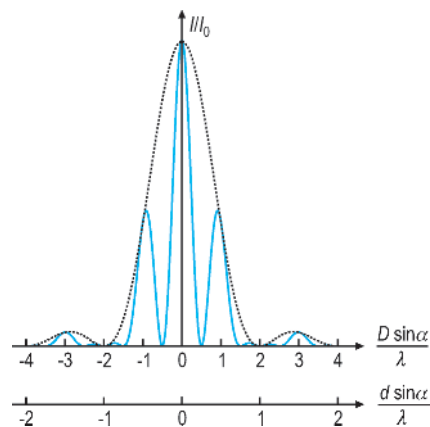


Abb. 1.7-11 Intensitätsverteilung nach Beugung am Doppelspalt.

1.7.4 Fraunhofer'sche Beugung am ebenen optischen Strichgitter

Ein optisches Strichgitter besteht aus einer sehr großen Zahl paralleler (Abb. 1.7-12), äquidistanter Spaltöffnungen in einem Schirm.

Man benutzt meist Glasgitter, bei denen auf planparallelen Glasplatten in gleichem Abstand parallele Furchen geritzt werden (Rowland-Gitter). Die unverletzten Stellen zwischen den Furchen wirken als lichtdurchlässige Spalte. Die Zahl der Gitterspalte werde mit N bezeichnet. Der Abstand zweier entsprechenden Punkte in aufeinanderfolgenden Öffnungen heißt Gitterkonstante d . Die einzelne Spaltbreite nennen wir hier b . Man kann mit modernen Hilfsmitteln mehrere tausend Spalten pro cm erzeugen, und die besten Gitter enthalten eine Gesamtzahl von über $N = 10^5$ Strichen.

Die Betrachtungen des Doppelspalts sind jetzt auf N Spalte zu erweitern. Alle Spalte erzeugen einzeln identische Beugungsbilder, die zusammenfallen und insgesamt das Beugungsbild des Einzelspalts ergeben. Daneben aber interferieren noch unter gleichem Winkel α verlaufende Elementarwellen aus allen Spalten miteinander. Die dabei entstehende Interferenzfigur moduliert das Einzelspaltbeugungsbild. Das Zusammenwirken der Elementarwellen zweier benachbarter Spalte wiederholt sich in allen weiteren Spalten. Die Gesamtamplitude unter dem Winkel α ergibt sich durch Addition der Teilamplituden unter Berücksichtigung des Gangunterschiedes $\Delta = d \sin \alpha$ benachbarter Teilwellen. Als Intensitätsverteilung des gebeugten Lichtes folgt dann:

$$I(\alpha) = I_0 \cdot \left[\frac{\sin \left(\frac{\pi b}{\lambda} \sin \alpha \right)}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \alpha} \right]^2 \cdot \left[\frac{\sin \left(\frac{N \pi d}{\lambda} \sin \alpha \right)}{\sin \left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha \right)} \right]^2 \quad (1.7-15)$$

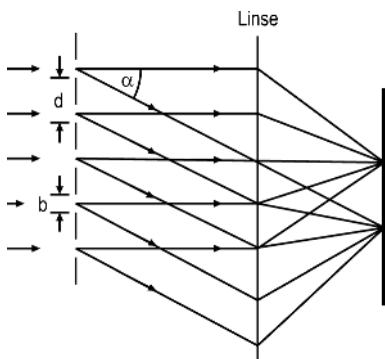


Abb. 1.7-12 Strahlengang bei der Beugung am Mehrfachspalt.

Wir schreiben diesen Ausdruck kurz in der Form $I = I_0 \cdot I_1 \cdot I_2$ (Abb. 1.7-13).

Der Term I_1 bestimmt das Beugungsbild des Einzelspaltes, der Term I_2 die Modulation durch die Interferenz des gebeugten Lichtes aus allen Spalten. Die beiden Terme haben unter folgenden Bedingungen Extremalwerte:

Term I_1 : Maxima: $b \sin \alpha = (2k' + 1) \lambda / 2$
und $\alpha = 0$ mit $k' = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Nullstellen: $b \sin \alpha = k' \lambda$
Term I_2 : Maxima: $d \sin \alpha = k \lambda$
und $\alpha = 0$ mit $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Man nennt diese Maxima Hauptmaxima.

Nullstellen: $d \sin \alpha = (k + m/N) \lambda$ mit $k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$
und $m = 1, 2, 3, \dots, (N - 1)$

Zwischen zwei Hauptmaxima gibt es also $N - 1$ Nullstellen.

Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Nullstellen liegt jeweils noch ein Nebenmaximum. Die Intensität der Nebenmaxima beträgt aber nur einen Bruchteil von denen der Hauptmaxima und wird umso kleiner, je größer N ist.

Die einem Hauptmaximum folgende erste Nullstelle liegt um so näher an diesem, je größer N ist, d. h. die Hauptmaxima sind um so schärfer, je größer die Zahl der Gitterstriche ist.

Die Abb. 1.7-13 zeigt die gesamte Intensitätsverteilung für den Fall $N = 8$.

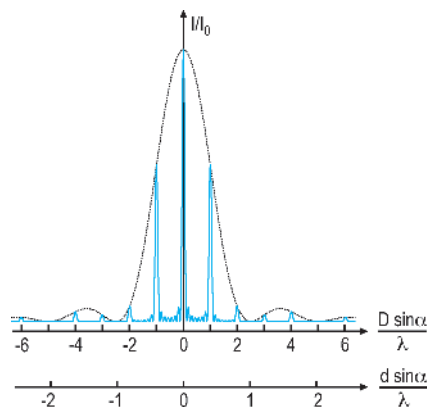


Abb. 1.7-13 Intensitätsverteilung nach Beugung an acht Spalten.

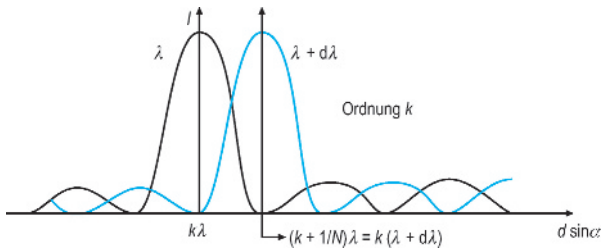


Abb. 1.7-14 Bestimmung der Auflösung.

Da die Hauptmaxima bei großer Zahl von Gitterstrichen sehr scharf sind, kann mithilfe von Beugungsgittern die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sehr genau gemessen werden. Man bestimmt dazu die Winkel α unter denen die Hauptmaxima der verschiedenen Ordnungen k auftreten, und benutzt die Beziehung $d \sin \alpha = k\lambda$ zur Berechnung von λ .

Fällt Licht mit verschiedenen Wellenlängen auf ein Gitter, so erzeugen – da $\sin \alpha$ proportional zu λ ist – die verschiedenen Wellenlängen die Beugungsmaxima bestimmter Ordnung unter verschiedenen Winkeln (Abb. 1.7-14). Eine Ausnahme bildet das Maximum nullter Ordnung, das für alle Wellenlängen unter $\alpha = 0$ liegt. Das System der Maxima einer bestimmten Ordnung für alle Wellenlängen stellt ein Spektrum des einfallenden Lichtes dar. Entsprechend der Ordnung der Maxima unterscheiden wir Spektren erster, zweiter, dritter usw. Ordnung. In den Spektren liegen jeweils die größeren Wellenlängen auch unter den größeren Winkeln. Dies ist genau entgegengesetzt zum Spektrum, das von einem Prisma erzeugt wird.

Die Möglichkeit, verschiedene Wellenlängen mithilfe eines Beugungsgitters trennen zu können, wird in den Gitterspektroalapparaten ausgenutzt. Als Dispersion des Gitters wird die Größe $D = d\alpha/d\lambda$ definiert. Sie gibt die Größe des Winkelunterschieds $d\alpha$ an, den die Maxima gleicher Ordnung für die Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$ besitzen. Aus der Beziehung $d \cdot \sin \alpha = k\lambda$ folgt $d \cdot \cos \alpha = k \cdot \frac{d\lambda}{d\alpha}$ und damit für die

Dispersion des Gitters

$$D = \frac{d\alpha}{d\lambda} = \frac{k}{d \cdot \cos \alpha} \quad (1.7-16)$$

Die Dispersion ist hiernach umso größer, je höher die Ordnung der Beugung und je kleiner die Gitterkonstante ist.

Die Leistungsfähigkeit eines Spektralapparates zur Trennung verschiedener Wellenlängen wird durch sein spektrales Auflösungsvermögen $\lambda/d\lambda$ gekennzeichnet. Dabei sind λ und $\lambda + d\lambda$ zwei Wellenlängen,

die gerade noch deutlich unterschieden werden können. Beim Gitter ist das gerade der Fall, wenn das Maximum k -ter Ordnung für die Wellenlänge $\lambda + d\lambda$ in das erste Minimum k -ter Ordnung für die Wellenlänge λ fällt. Es muss daher gelten $d \cdot \sin \alpha = (k + 1/N)\lambda = k(\lambda + d\lambda)$ (Abb. 1.7-14).

Daraus folgt für das

Auflösungsvermögen des Gitters

$$\lambda/d\lambda = kN. \quad (1.7-17)$$

Aus Intensitätsgründen können beim Gitter immer nur die Spektren niedriger Ordnung beobachtet werden. Um ein ausreichendes Auflösungsvermögen zu erreichen, muss daher die Zahl N der Gitterstriche entsprechend groß gewählt werden. Das gelbe Licht einer Natrium-Dampfampe besteht aus einem Gemisch von Wellen mit zwei engbenachbarten Wellenlängen von $\lambda_1 = 5890 \text{ \AA}$ und $\lambda_2 = 5896 \text{ \AA}$. Im Gitterspektrum liefert jede Wellenlänge eine Linie, man nennt diese Linien die D-Linien des Natriums. Wird in erster Ordnung beobachtet, so ist für ihre Trennung ein Auflösungsvermögen von $\lambda/d\lambda = 5890/6 \approx 10^3$ nötig, d. h., es muss ein Gitter mit mindestens 1000 Gitterstrichen benutzt werden. Für die Spektroskopie mit sehr hoher Auflösung (Untersuchung der Fein- und Hyperfeinstruktur der Spektrallinien der Atome) stehen Gitter mit $N = 10^5$ und mehr zur Verfügung. Die größte Zahl von Gitterstrichen erzielt man bei den sog. Reflexionsgittern, bei denen dünne Furchen auf Metallflächen (Gold) geritzt werden. Im Gegensatz zu den Transmissionsgittern wird bei den Reflexionsgittern die Interferenz der von den nicht beschädigten Spalten in rückwärtiger Richtung ausgehenden Elementarwellen ausgenutzt.

1.7.5 Fraunhofer'sche Beugung am Kreuzgitter

Ein zweidimensionales Beugungsgitter oder Kreuzgitter entsteht, wenn zwei Strichgitter gekreuzt übereinandergelegt werden (Abb. 1.7-15).

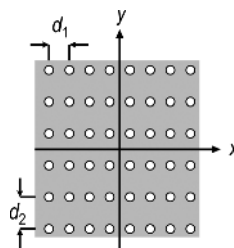


Abb. 1.7-15 Beispiel für ein zweidimensionales Gitter.

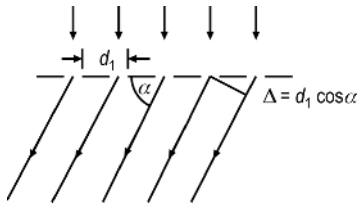


Abb. 1.7-16 Gangunterschied zwischen interferierenden Strahlen bei senkrechtem Einfall.

Wir wollen nur den Fall senkrechter Kreuzung betrachten. Lichtdurchlässig sind jetzt nur noch die Kreuzungsstellen, ein Kreuzgitter liegt daher auch vor, wenn ein lichtundurchlässiger Schirm an den Kreuzungsstellen zweier gekreuzter Strichgittersysteme jeweils kleine gleichartige Öffnungen besitzt. Wird ein solches Gitter mit parallelem monochromatischem Licht bestrahlt, so entsteht als Beugungsfigur in Fraunhofer'scher Beobachtung ein System heller Punkte. Diese Beugungsmaxima liegen in den Schnittpunkten eines rechteckigen Netzes.

Die Beugungsfigur entsteht durch Interferenz der Elementarwellen aus den einzelnen Öffnungen. Das Kreuzgitter liege in der xy -Ebene und habe die Gitterkonstanten d_1 in x -Richtung und d_2 in y -Richtung. Die Bestrahlung des Gitters erfolge in z -Richtung. Die Winkel, die ein abgebeugter Strahl mit der x - und y -Achse bildet, werden mit α und β bezeichnet. Zwei äquivalente Strahlen aus zwei in x -Richtung aufeinanderfolgenden Öffnungen, die mit der x -Achse den Winkel α bilden, haben einen Gangunterschied $\Delta_1 = d_1 \cos \alpha$ (Abb. 1.7-16).

Würden also nur solche Elementarwellen miteinander interferieren, die von Öffnungen ausgehen, welche jeweils in x -Richtung aufgereiht sind, so entstünden Maxima unter allen Richtungen, für die der Winkel α der Bedingung $d_1 \cos \alpha = k_1 \lambda$ genügt. Entsprechend folgt, dass die Interferenz allein solcher Elementarwellen, die aus Öffnungen stammen, welche jeweils in y -Richtung aufgereiht sind, unter allen Richtungen Maxima liefern würde, für die der Winkel β der Bedingung $d_2 \cos \beta = k_2 \lambda$ genügt. Tatsächlich interferieren aber die Elementarwellen aus beiden Systemen von Öffnungen, daher erscheinen nur unter solchen Richtungen (α, β) Maxima, für die gleichzeitig beide Bedingungen erfüllt sind, also sind die

Bedingungen für Helligkeitsmaxima beim Kreuzgitter

$$\begin{aligned} d_1 \cos \alpha &= k_1 \lambda \\ d_2 \cos \beta &= k_2 \lambda \\ \text{mit } k_1, k_2 &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

Jeder helle Lichtpunkt im Beugungsbild ist durch ein Paar ganzer Zahlen (k_1, k_2) bestimmt. Wie beim Strichgitter sind die Maxima umso deutlicher ausgeprägt, je größer die Zahl der Öffnungen im Gitter ist. Bei Einstrahlung von weißem Licht tritt an die Stelle einfarbiger Lichtpunkte ein System von farbigen Spektren. Solche Kreuzgitterspektren können leicht beobachtet werden, wenn man eine Lichtquelle durch ein feines Drahtnetz oder ein feinmaschiges Stoffgewebe (Seide, Bespannung des Regenschirms, Gardinen) betrachtet.

Das Beugungsbild des Kreuzgitters entsteht auch, wenn anstelle eines Schirms mit Öffnungen eine entsprechende komplementäre Anordnung aus kleinen undurchsichtigen Teilchen benutzt wird (Babinet'sches Theorem).

1.7.6 Fraunhofer'sche Beugung am Raumgitter, Röntgenstrahlinterferenzen

Wenn sich nunmehr in z -Richtung in Abständen d_3 ein ebenes Punktgitter periodisch wiederholt, entsteht ein dreidimensionales Gitter oder Raumgitter (Abb. 1.7-17).

Natürliche Gitter dieser Art stellen die Einkristalle dar; bei diesen bilden Atome, Moleküle oder Ionen die Gitterpunkte. Die Abstände der Gitterpunkte, also die Gitterkonstanten d_1, d_2 und d_3 sind bei den Kristallgittern von der Größe einiger Ångström. Das einfachste Raumgitter ist das kubische Gitter, bei dem die drei Gitterkonstanten gleich groß sind. In diesem Gitter kristallisiert z. B. Pt, die Gitterkonstante beträgt hier $d = 3.92 \text{ \AA}$. Zur Erzeugung von Beugungserscheinungen mit einem Raumgitter ist es wie bei den Strich- und Kreuzgittern erforderlich, dass die Wellenlängen der eingestrahlten Primärstrahlung die Größenordnung der Gitterkonstante hat. Beugungserscheinungen an Kristallgittern treten daher auf bei Verwendung von Röntgenstrahlung mit Wellenlängen im Bereich von etwa $1\text{--}10 \text{ \AA}$. Ähnlich wie beim Kreuzgitter bestehen die auf einem Schirm (photographische Platte) aufgefangenen Beugungsfiguren aus einem System

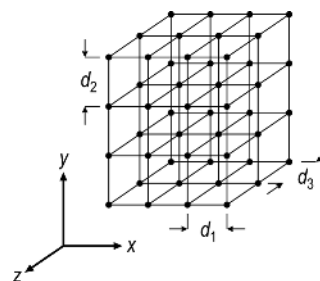


Abb. 1.7-17 Dreidimensionale Gitter.

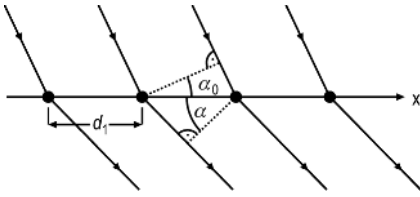


Abb. 1.7-18 Gangunterschiede zwischen interferierenden Strahlen bei schiefem Einfall.

punktförmiger Intensitätsmaxima. Die Beugungsfiguren können in Transmission und Reflexion beobachtet werden. Einen Vektor, der von einem willkürlich gewähltem Ursprung zu einem Punkt auf deren Gitter führt, kann man schreiben als $\vec{R} = n_1 \vec{d}_1 + n_2 \vec{d}_2 + n_3 \vec{d}_3$, wobei n_1, n_2 und n_3 ganze Zahlen und \vec{d}_1, \vec{d}_2 und \vec{d}_3 die Einheitsvektoren des Gitters sind.

Wir bezeichnen die Richtungswinkel, die eine bestimmte Raumrichtung mit der x -, y - und z -Achse bilden, mit α , β und γ . Fällt ein Röntgenstrahlbündel der Wellenlänge λ auf das Kristallgitter, so wird jeder Gitterpunkt (Atom, Ion) zur Emission von kohärenter Streustrahlung angeregt, die die gleiche Wellenlänge wie der Primärstrahl hat und sich als Kugelwelle ausbreitet. Die Streuwellen interferieren miteinander. In bestimmten Raumrichtungen tritt Verstärkung auf, d. h. auf einem Schirm erscheinen an den entsprechenden Stellen punktförmige Intensitätsmaxima. Die Richtungswinkel α , β und γ dieser Maxima ergeben sich analog der Betrachtung beim Kreuzgitter. Das Primärbündel falle unter den Winkeln α_0 , β_0 und γ_0 auf den Kristall (Abb. 1.7-18).

Die Gangdifferenz von Streustrahlen, die von in x -Richtung benachbarten Gitterpunkten ausgehen, ist:

$$\Delta_1 = d_1 \cos \alpha - d_1 \cos \alpha_0 = d_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) \quad (1.7-18)$$

Entsprechende Beziehungen gelten für die Gangunterschiede von Strahlen, die von in y - und z -Richtung benachbarten Gitterpunkten ausgehen. Damit ergeben sich folgende Bedingungen für Interferenzmaxima beim Raumgitter, die auch Laue'sche Interferenzgleichungen genannt werden (1912 von Max v. Laue angegeben):

Bedingungen für Interferenzmaxima beim Raumgitter

$$d_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = k_1 \lambda \quad (1.7-19)$$

$$d_2 (\cos \beta - \cos \beta_0) = k_2 \lambda \quad (1.7-20)$$

$$d_3 (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = k_3 \lambda \quad (1.7-21)$$

mit $k_1, k_2, k_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Zu den Laue'schen Gleichungen kommen als Nebenbedingungen noch die im rechtwinkligen Koordinatensystem für die Richtungswinkel gültigen folgenden Beziehungen hinzu:

$$\cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0 = 1 \quad (1.7-22)$$

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (1.7-23)$$

Wegen dieser Nebenbedingungen sind die Interferenzgleichungen bei vorgegebenen Werten für $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$, sowie d_1, d_2 und d_3 im Allgemeinen nicht mit ganzen Zahlen k_1, k_2 und k_3 zu erfüllen. Zu jedem Zahlentripel k_1, k_2, k_3 gibt es nur eine einzige Wellenlänge, die die Interferenzgleichungen erfüllt.

Sie folgt aus den fünf Bedingungsgleichungen (1.7-19 bis 1.7-23) zu:

$$\lambda = -2 \cdot \frac{\frac{k_1}{d_1} \cos \alpha_0 + \frac{k_2}{d_2} \cos \beta_0 + \frac{k_3}{d_3} \cos \gamma_0}{\left(\frac{k_1}{d_1}\right)^2 + \left(\frac{k_2}{d_2}\right)^2 + \left(\frac{k_3}{d_3}\right)^2} \quad (1.7-24)$$

Im Gegensatz zum Strich- und Kreuzgitter werden also beim Raumgitter nur ganz bestimmte Wellenlängen gebeugt. Strahlt man dagegen ein ganzes Wellenlängenkontinuum („weißes“ Röntgenlicht) ein, so sucht sich das Raumgitter aus dieser Gesamtheit gerade die Wellenlängen heraus, die obiger Bedingungsgleichung für λ mit ganzen Ordnungszahlen k_1, k_2, k_3 genügen. Die Beugungsmaxima sind also auch dann monochromatisch. Bei bekannten Gitterkonstanten kann aus der Anordnung der Interferenzpunkte die Wellenlänge des gebeugten Röntgenlichtes bestimmt werden. Bei unbekannten Kristallen kann aus der Anordnung und Intensität der Interferenzpunkte die räumliche Anordnung der Gitterbausteine, also die Kristallstruktur ermittelt werden.

Die geschilderte Röntgenstrahlbeugung an Einkristallen kann nach W.L. Bragg (Vater und Sohn, 1913) auch als Interferenz von Strahlen gedeutet werden, die an parallelen Netzebenen reflektiert werden. Netzebenen sind Ebenen im Kristall, die mit Gitterbausteinen besetzt sind. In einem Kristall sind immer eine große Zahl von Systemen einander paralleler Netzebenen vorhanden, in ihrer Gesamtheit umfassen sie alle Punkte des Gitters. Das einfallende Röntgenstrahlbündel bilde mit den Netzebenen einer Netzebenen-Schar einen Winkel ϑ , man nennt diesen Winkel Glanzwinkel. Von allen Punkten der Netzebenen-Schar gehen kohärente Streuwellen aus. Betrachtet wird jetzt die Interferenz der Streustrahlen, die mit den Netzebenen ebenfalls den Winkel ϑ bilden und so verlaufen, als wären sie die zu den einfallenden Strahlen an den Netzebenen reflektierten Strahlen.

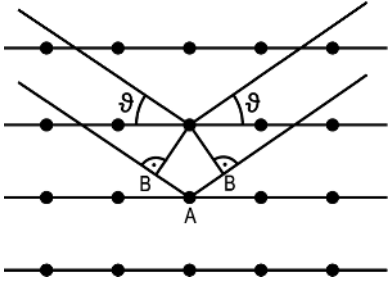


Abb. 1.7-19 Beugung an Netzebenen bei schiebem Einfall zur Ableitung der Bragg'schen Gleichung.

Es kommt dann zur Verstärkung aller Streustrahlen, wenn der Gangunterschied benachbarter „reflektierter“ Strahlen aus zwei aufeinanderfolgenden Netzebenen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Ist d der Abstand der Netzebenen, so folgt für den Gangunterschied (Abb. 1.7-19) (Dies wurde bereits in Abschnitt 1.4.4, Gl. (1.4-14) behandelt):

$$\Delta = 2AB = 2d \sin \vartheta \quad (1.7-25)$$

Somit ergibt sich ein Maximum der Röntgenstrahlintensität, wenn der Glanzwinkel der folgenden Bragg'schen Bedingung genügt:

$$2d \sin \vartheta = k\lambda \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Man kann beweisen (wir wollen darauf aber hier verzichten, werden aber den Zusammenhang weiter unten erkennen), dass die von-Laue-Gleichung und die Bragg'schen Gleichungen gleichbedeutend sind. Durch Messung der Glanzwinkel ϑ , die Maxima der an einer Netzebenen-Schar reflektierten Röntgenstrahlung kann die Wellenlänge der Strahlung ermittelt werden, wenn der Netzebenenabstand d bekannt ist, und umgekehrt (Kristallspektrometer für Röntgenstrahlung). Zur Bestimmung des Netzebenenabstands d muss mit monochromatischer Röntgenstrahlung eingestrahlt werden (Gl. 1.7-25).

Dies ist die Grundlage der Röntgenstrukturanalyse. Bei der Bestimmung des Gitters rotiert man die Einkristallprobe relativ zum einfallenden Röntgenstrahl und bestimmt mit einem Detektor für Röntgenstrahlung die gestreute Intensität als Funktion dieses Winkels (Abb. 1.7-20).

Das oben abgeleitete Zahlentripel k_1, k_2, k_3 wird häufig durch das Buchstabentrio h, k, l ersetzt. Man nennt dieses Zahlentripel „Miller'sche Indizes“. Es wird als (hkl) , also etwa (100), (111) oder (211), angegeben. Negative Indizes werden mit einem Überstrich gekennzeichnet, z. B. $(\bar{1}\bar{1}0)$. Ein solches Zahlentripel

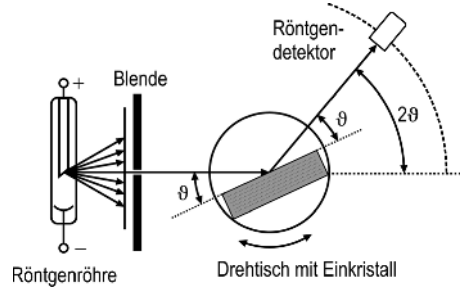


Abb. 1.7-20 Schematische Darstellung eines Drehkristalldiffraktometers für Röntgenstrahlen nach dem Bragg'schen Reflexionsverfahren.

(111) wurde in Abb. 1.7-3 zur Angabe der Einstrahlungsrichtung des Röntgenlichtes verwendet.

Zum Schluss dieses Abschnitts wollen wir eine elegantere Darstellung der möglichen Interferenzmaxima vorstellen und den Begriff des „reziproken Gittervektors“ einführen. Wir gehen davon aus, dass der Abstand zweier Punkte, an denen das einfallende Licht gestreut wird, durch einen Gittervektor

$$\vec{R} = n_1 \vec{d}_1 + n_2 \vec{d}_2 \rightarrow +n_3 \vec{d}_3 \quad (1.7-26)$$

wie zu Beginn des Abschnitts definiert, gegeben ist. Der Wellenvektor \vec{k}_0 der einfallenden Welle sowie derjenige der gestreuten Welle \vec{k} haben natürlich, da es sich ja um elastische Streuung handelt, denselben Betrag, aber die Richtung, die den Gangunterschied bestimmt, hat sich naturgemäß geändert. Die Richtungsänderung ist in den Laue'schen Interferenzgleichungen durch die Differenz der Richtungskosinus, z. B. $\cos \alpha$ des gestreuten und $\cos \alpha_0$ des einfallenden Strahls berücksichtigt. Für die Richtungskosinus eines Vektors $\vec{a} = (a_x, a_y, a_z)$ gilt allgemein

$$\cos \alpha_i = \frac{a_i}{|\vec{a}|} \quad \text{mit } i = x, y, z \quad (1.7-27)$$

wobei $|\vec{a}|$ wie oben den Betrag des Vektors darstellt. Man kann dann statt Gl. (1.7-19) auch schreiben

$$\Delta_1 = R_x \cdot \left(\frac{k_x}{|\vec{k}|} - \frac{k_{0x}}{|\vec{k}_0|} \right) = k_1 \lambda \quad \text{mit } R_x = n_1 d_1 \quad (1.7-28)$$

Entsprechende Beziehungen lassen sich für die y - und die z -Richtung aufschreiben. Diese drei Gleichungen kann man zu einem Ausdruck für den gesamten Gangunterschied Δ zusammenfassen:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 = \vec{R} \cdot \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} - \frac{\vec{k}_0}{|\vec{k}_0|} \right) \quad (1.7-29)$$

Für konstruktive Interferenz muss gelten

$$\Delta = m\lambda \quad \text{mit } m = k_1 + k_2 + k_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.7-30)$$

Nutzt man noch die Beziehung

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.7-31)$$

erhält man für das Skalarprodukt

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi \cdot m \quad (1.7-32)$$

Diese Gleichung ist mathematisch äquivalent zu

$$e^{i\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)} = e^{i2\pi \cdot m} = 1 \quad (1.7-33)$$

Dies bedeutet, dass das Skalarprodukt der Vektoren \vec{R} und $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$ den Wert null ergeben muss, die Vektoren also senkrecht aufeinander stehen. Man nennt deshalb den Vektor \vec{K} den reziproken Gittervektor. Wenn $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ die Einheitsvektoren des reziproken Gitters bezeichnen und $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$ die Einheitsvektoren des realen Gitters, gilt

$$\vec{K} = k_1 \vec{e}_1 + k_2 \vec{e}_2 + k_3 \vec{e}_3 \quad (1.7-34)$$

und

$$\vec{e}_i \cdot \vec{d}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3; \quad \delta_{ij}: \text{Kronecker-Symbol}$$

Auch die Einheitsvektoren des realen und des reziproken Gitters stehen also senkrecht aufeinander.

Bildet man nun das Skalarprodukt der Vektoren \vec{R} und \vec{K} , so ergibt sich

$$\vec{d}_1 \cdot \vec{K} = 2\pi \cdot k_1 \quad (1.7-35)$$

$$\vec{d}_2 \cdot \vec{K} = 2\pi \cdot k_2 \quad (1.7-36)$$

$$\vec{d}_3 \cdot \vec{K} = 2\pi \cdot k_3 \quad (1.7-37)$$

Dies sind aber genau die oben abgeleiteten Laue-Gleichungen. Zwei wichtige Resultate ergeben sich daraus:

1. Die Miller'schen Indizes sind die Vorfaktoren eines reziproken Gittervektors.
2. Man erhält genau dann konstruktive Interferenz, wenn die Änderung des Wellenvektors beim Streuprozess einem reziproken Gittervektor entspricht.

Das bedeutet: Die Punkte, die sich bei Durchstrahlung eines Gitters oder in Reflexion an Netzebenen ergeben, sind die Gitterpunkte des zugehörigen reziproken Gitters. Die Punkte des reziproken Gitters haben die gleiche Symmetrie wie das Realgitter. Die Länge der Gittervektoren im Realraum und im reziproken Raum verhält sich reziprok, d. h. je länger ein Einheitsvektor im Realraum ist, umso kürzer ist er im reziproken Raum.

1.7.7 Kernpunkte des Abschnitts 1.7

- ☑ Licht als elektromagnetische Strahlung, Gl. (1.7-1)
- ☑ Fresnel'sche und Fraunhofer'sche Beugung, Abschnitte 1.7.1 bis 1.7.6
- ☑ Winkelverteilung der am Spalt gebeugten Strahlung, Gl. (1.7-6)
- ☑ Haupt- und Nebenmaxima, Abschnitt 1.7.2
- ☑ Winkelverteilung der an mehreren Spalten gebeugten Strahlung, Gl. (1.7-15)
- ☑ Dispersion des Gitters, Gl. (1.7-16) und Auflösung
- ☑ Laue-Gleichung, Gl. (1.7-19)–(1.7-21)
- ☑ Reziprokes Gitter, Abschnitt 1.7.6
- ☑ Röntgendiffraktometer nach dem Laue-Verfahren und nach dem Bragg'schen Reflektionsverfahren, Abschnitt 1.7.6

1.7.8 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.7

1 Mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ wird ein Einfachspalt beleuchtet. Auf einem 60 cm hinter dem Spalt aufgestellten Schirm (Abstand a) entsteht ein Interferenzmuster. Man beobachtet die beiden Minima erster Ordnung in einem Abstand d von 2.1 cm . Berechnen Sie die Spaltbreite l .

2 Ein Gitter mit 400 Strichen pro Millimeter wird mit Laserlicht der Wellenlänge 670 nm senkrecht beleuchtet. Das Beugungsbild wird in einem Abstand von $d = 50 \text{ cm}$ aufgenommen. In welchem Abstand x befinden sich Lichtpunkte 1. Ordnung?

3 Man beleuchtet das Gitter mit dem Laserstrahl nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel von 45° . Unter welchem Winkel treten die gebeugten Strahlen hinter dem Gitter aus?

1.7.9 Literatur zu Abschnitt 1.7

Freund, H.-J. (1989/90) *Unterrichtsmaterialien zur Vorlesung „Physikalische Chemie I“*, Ruhr-Universität Bochum.