

Theorie der Leitfähigkeit

Legt man an ein Stück Metalldraht eine **Spannung U** an, so fließt **Strom I**. Je höher die angelegte Spannung, desto größer die Menge an Strom, d.h. an fließenden Elektronen. Die Stromstärke ist also der Spannung proportional. Aus der **Proportionalitätsbeziehung** wird eine **Gleichheitsbeziehung**, wenn der Quotient U/I eine Proportionalitätskonstante definiert: den **Widerstand R**.

$$U \approx I; (1) \quad \frac{U}{I} = R(2)$$

Das „**Ohm'sches Gesetz**“ definiert diese Beziehung so: $U = I \cdot R(3)$

Die **Leitfähigkeit** ist nichts anderes als der **Kehrwert des Widerstands**:

$$G = \frac{1}{R} (4)$$

Abb. 1 zeigt die Widerstandsmessung eines festen Leiters.

Wird eine **Gleichspannung U** an zwei Metallelektroden angelegt und diese Elektroden parallel zueinander in eine Flüssigkeit eingetaucht, fließt zwischen den Elektroden ein **elektrischer Strom I**, wie eben auch in einem metallischen Leiter (Abb. 2) Es scheint, dass die Flüssigkeit den elektrischen Strom auf die gleiche Weise leitet wie ein fester metallischer Leiter. Während jedoch bei festen Leitern das **Material/der Stoff** des Leiters ein Maß für die Fähigkeit ist, elektrischen Strom zu leiten, ist bei Flüssigkeiten die **Leitfähigkeit** in Betracht zu ziehen.

Bei festen Leitern fließt der elektrische Strom bekanntlicherweise durch den Transport von **Elektronen**, während in Flüssigkeiten der **Ionentransport** für den Stromfluss verantwortlich ist. Es ist offensichtlich, dass bei zunehmender Ionenkonzentration auch die Menge der pro Zeiteinheit transportierbaren Ladungen steigt, bzw. die elektrische Leitfähigkeit der Ionenkonzentration proportional ist.

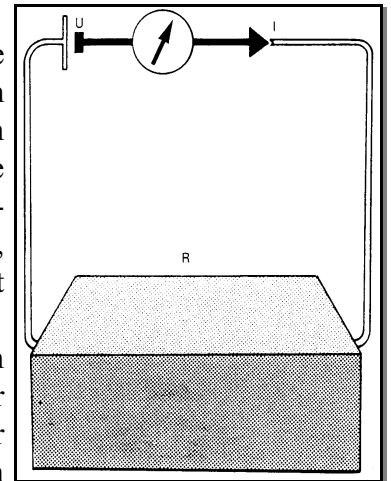


Abb. 1: Widerstandsmessung eines festen Leiters

Fasst man die letzten beiden Terme (3) und 4) zusammen, so ergibt sich:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \left[\frac{1}{\text{Ohm}} \right] = \text{Ohm}^{-1} [\text{S}] (5)$$

Welche Faktoren beeinflussen die Leitfähigkeit einer Lösung?

Die Untersuchung eines gegebenen Elektrolyten zeigt, dass die Leitfähigkeit sowohl von der **Art** als auch von der **Konzentration** und der **Ladung** der Ionen abhängt. Die Leitfähigkeit einer Lösung nimmt bei steigender Anzahl von Ionen in der Lösung zu, also ist die Leitfähigkeit der Konzentration zunächst einmal proportional. Da die Ionen eine unterschiedliche Mobilität aufweisen, kann man die Leitfähigkeit folgendermaßen zusammenfassen:

$$G = c \cdot n \cdot F \cdot (I_+ + I_-) (6)$$

mit **c** = Konzentration, **n**=Ladung (Wertigkeit), **F**= Faraday-Konstante [96493 Coulomb), **I₊** und **I₋** : Mobilität der Kationen und Anionen (s. Tab. 1)

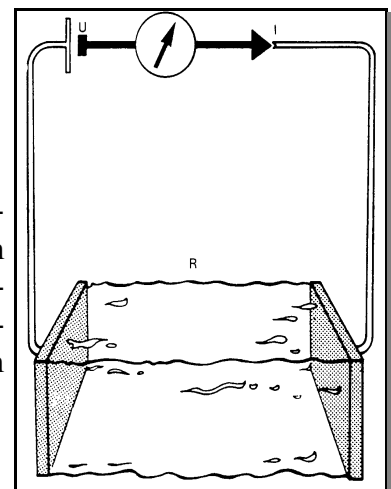


Abb. 2: Leitfähigkeitsmessung einer Lösung

Die Leitfähigkeit nicht vollständig dissoziierter Elektrolyte ist entsprechend geringer und eine Funktion des **Dissoziationsgrades α**. Gleichung (6) lautet dann:

$$G = \alpha \cdot c \cdot n \cdot F \cdot (I_+ + I_-) (7)$$

Wie die folgende Abbildung 3 zeigt, ist die Leitfähigkeit jedoch nur bis zu einem bestimmten Grad der Ionenkonzentration proportional: ab einer bestimmten Konzentration nimmt die Leitfähigkeit wieder ab, weil die Ionen sich gegenseitig

Ionenbeweglichkeit=LF-Äquivalent			
Li ⁺ : 3,87			F ⁻ : 5,54
Na ⁺ : 5,01	Mg ²⁺ : 10,61	Al ³⁺ : 18,3	Cl ⁻ : 7,64
K ⁺ : 7,35	Ca ²⁺ : 11,9		Br ⁻ : 7,81
			I ⁻ : 7,68
Λ ⁺ und Λ ₋ in [mS * m ² * mol ⁻¹]			

Tab. 1: Ionenbeweglichkeit = Ionenleitfähigkeit

behindern. Dies wird durch eine geringere Dissoziation und Mobilität der Ionen erklärt (gegenseitige Anziehung der Ionen u.a.).

Neben der **Konzentration** beeinflusst stark die **Temperatur** die Leitfähigkeit einer Lösung: die Mobilität der Ionen nimmt mit der Temperatur zu. Berücksichtigt wird dies durch den **Temperaturkoeffizienten**.

Um Leitfähigkeitsmessungen **vergleichbar** zu machen, müssen eine ganze Reihe weiterer Parameter normiert werden. Ausgehend von Abb. 2 kann man sich vorstellen, dass sich zwischen den beiden Elektrodenplatten ein **Lösungsquerschnitt** befindet, der für die Gesamtlösung repräsentativ ist. Wenn nun eine Gleichspannung angelegt wird, werden die Ionen zu den entsprechenden Platten gezogen und dort entladen. Es ist plausibel, dass sich bei einer größeren Plattenoberfläche die Anzahl der bewegten Ionen ebenfalls vergrößert und demzufolge die Leitfähigkeit zunimmt. Umgekehrt nimmt die Stärke des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden ab, wenn die Entfernung zwischen den Platten vergrößert wird, so dass eine geringere Anzahl von Ionen pro Zeiteinheit an den Platten entladen wird.

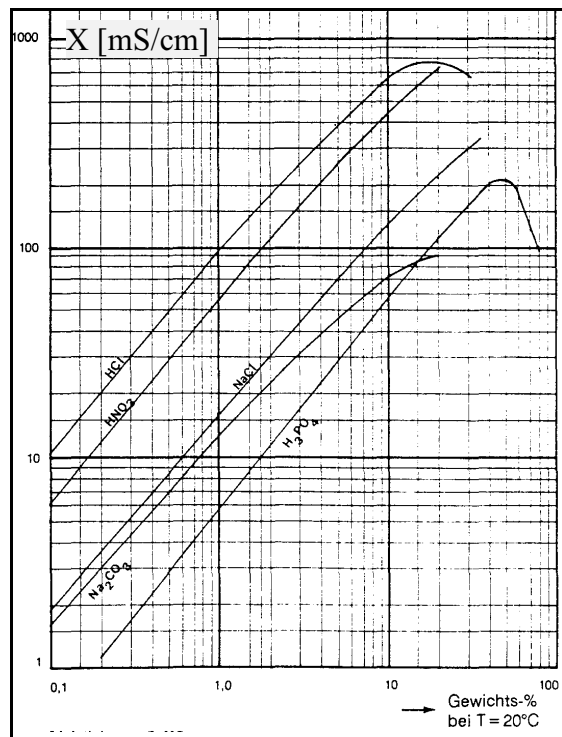


Abb. 3: LF-Werte einiger gebräuchlicher Elektrolyte bei verschiedenen Konzentrationen

Zusammengefasst gilt: Eine größere **Elektrodenoberfläche O** führt bei gleich hoher Spannung zu einer höheren Leitfähigkeit.

$$G = \chi * \frac{O}{L} \quad (8)$$

Und: Eine größere **Entfernung L** zwischen den Elektroden führt bei gleich hoher Spannung zu einer niedrigeren Leitfähigkeit. Demnach hängt die gemessene Leitfähigkeit sowohl von der Entfernung **L** zwischen den Elektroden als auch von deren Oberfläche **O** ab.

Um eine Vergleichbarkeit von Messungen zu ermöglichen, wurde die **Spezifische Leitfähigkeit χ** eingeführt: sie ist definiert als die Leitfähigkeit einer Flüssigkeitssäule mit einer **Länge von 1 m**

$$\chi = G * \frac{L}{O} \quad (9)$$

(cm) und einer **Oberfläche von 1 m²** (cm²). Die **spezifische Leitfähigkeit χ** steht mit der gemessenen in Beziehung (Term 9). Der Faktor **L/O** wird ausschließlich durch die Konstruktion und Bauart der Messzelle festgelegt und als **Zellkonstante C** bezeichnet. Aus praktischen Gründen wird die **Spezifische Leitfähigkeit** in S/cm bzw. in Bruchteilen davon gemessen.

Einfache **Messzellen** arbeiten mit Elektroden, die als Ring-, Stift/Zylinder- oder Stab-/Zylinder-Elektrode geformt sind. An diesen Elektroden spielen sich nun folgende, aus der **Elektrochemie** (Daniell-Element) bekannten Effekte ab: Wird eine Gleichspannung an die Elektroden der Messzelle angelegt und baut sich ein elektrisches Feld auf, werden die in der Lösung vorhandenen Ionen entladen (Siehe Abbildung 5 und 6). Die Ionen werden durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen in Atome oder Moleküle überführt, die sekundär mit dem Wasser reagieren können und dabei wieder Ionen bilden können.

Calciumchlorid, das häufig im Wasser zu finden ist, liegt in Wasser dissoziiert als Ca²⁺(aq)- und Cl⁻(aq)-Ionen vor. Die angelegte Gleichspannung führt nun hydratisierte Ca²⁺ und Cl⁻ zu den Elektroden.

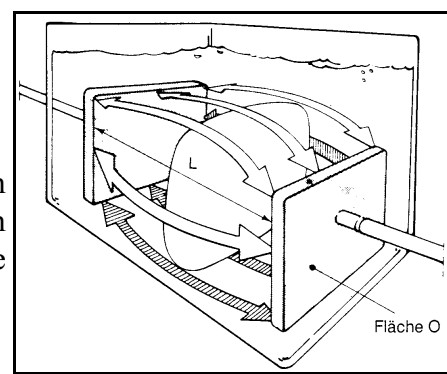


Abb. 4: Dispersionsfläche

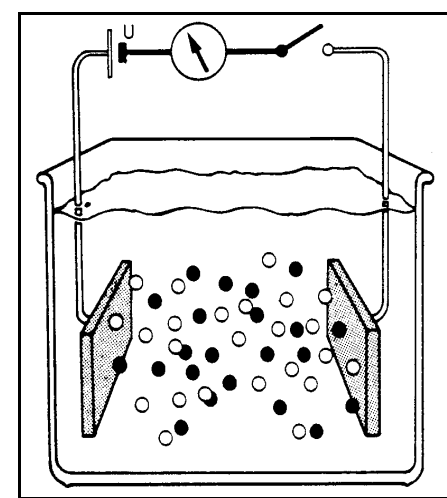


Abb. 5: Keine Spannung => freie Ionenbeweglichkeit

Elektronenabgabe und Aufnahme führen zur Bildung von metallischem Calcium und gasförmigem Chlor, das als Gas erst gelöst und dann aus der Lösung entweicht. Calcium-Atome reagieren aber wieder mit Wasser unter Bildung von H_2 -Gas und Hydroxid-Ionen $OH^-(aq)$. Während sich die Zahl der Ca^{2+} -Ionen nicht ändert, werden Cl^- -Ionen durch OH^- ausgetauscht: die Gesamtleitfähigkeit der Lösung ändert sich - allein schon durch die Art der Messung! (Siehe Tabelle „Molare Ionenleitfähigkeiten“).

Folge dieses **Elektrolyse-Effekts** ist aber nicht nur der Austausch von Ionen mit einer bestimmten Molaren Ionenleitfähigkeit gegen andere Ionen mit einer anderen molaren Ionenleitfähigkeit, sondern auch als weiterer Effekt die **Abschirmung der Elektroden**: das elektrische Feld der Elektroden wird geschwächt, die Elektroden werden durch die Produkte des Entladungsvorgangs blockiert, die ja allein durch Diffusion wieder wegbewegt werden. Wird der Ionenzufluss gestoppt, fließt auch kein weiterer Strom. Die **Polarisation** der Elektroden bewirkt eine **Streukapazität C_p** und einen **Polarisationswiderstand R_p** . Die Anordnung der Messelektroden wirkt wie ein Kondensator: die angelegte Spannung bewirkt eine Aufladung der Elektroden, die **Polarisationseffekte** treten ein, der Strom wird fast auf Null reduziert, und damit ebenso die Leitfähigkeit. Durch eine Reihe von **Maßnahmen** kann dieser die Messung verfälschende Effekt verringert werden:

1. Statt Gleichspannung wird Wechselspannung im Bereich von 1000 Hz verwendet.
2. Die richtige Wahl der Zellkonstanten C kann den Polarisierungseffekt vermindern.
3. Die Stromdichte zwischen den Elektroden in der Messzelle kann reduziert werden.
4. Statt 2 Elektroden werden 4 Elektroden verwendet.

Die besondere Ionenleitfähigkeit von Hydronium- und Hydroxid-Ionen

Verglichen mit anderen Ionen zeigen hydratisierte H^+ - und OH^- -Ionen eine sehr große Ionenleitfähigkeit von $35,0 \cdot 10^{-3}$ bzw. $19,9 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2/mol$. Diese Ionenleitfähigkeit kann nicht mit der geringen Größe der Ionen erklärt werden: besonders kleinen Ionen haben eine hohe Ladungsdichte, entsprechend groß ist ihr „Wasserrucksack“, also ihre Hydrathülle. Die besonders hohe Ionenleitfähigkeit beruht auf einem anderen Mechanismus: beide Ionen befinden sich in hydratisierter Form, also mit Hydrathüllen, in einer Umgebung, die durch **Wasserstoffbrückenbindung** zwischen den Wassermolekülen charakterisiert ist. Dies Wasserstoffbrückenbindungen können nun „umklappen“: dadurch wandern nicht mehr die Ionen bzw. Moleküle, sondern „nur“ noch die Ladung (als Elektronenmangel- oder Elektronenüberschussstelle), und das geht erheblich schneller als die Teilchenwanderung. In nicht-protischen Lösungsmitteln ist dieser Effekt nicht vorhanden, hier verhalten sich beide Ionen „gruppengemäß“.

Arbeitsaufträge:

1. Begründe den proportionalen Zusammenhang zwischen Stromstärke und Leitfähigkeit bei konstanter Spannung.
2. Was genau ist die Definition von „spezifischer Leitfähigkeit“ und warum wurde diese Definition eingeführt?
3. Benenne die Vorgänge an den Elektroden bei Verwendung von Gleichspannung und begründe die Verwendung von hochfrequenter Wechselspannung beim praktischen Einsatz von Messzellen.

Quellen:

1. Yokogawa Deutschland GmbH: Kurzlehrgang Leitfähigkeit in Theorie und Praxis
2. R. Stein: Kursheft Redoxreaktionen und Elektrochemie, Stuttgart 1984

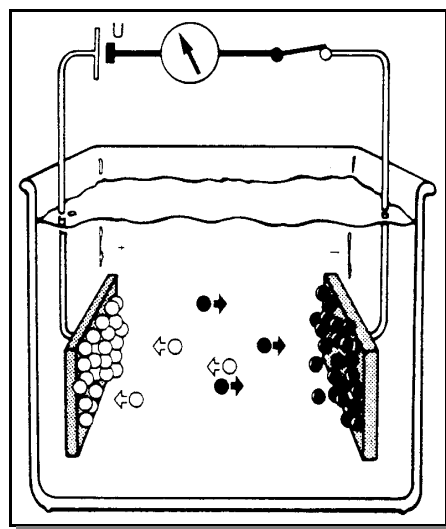


Abb. 6: Angelegte Spannung => Ionenwanderung und Entladung

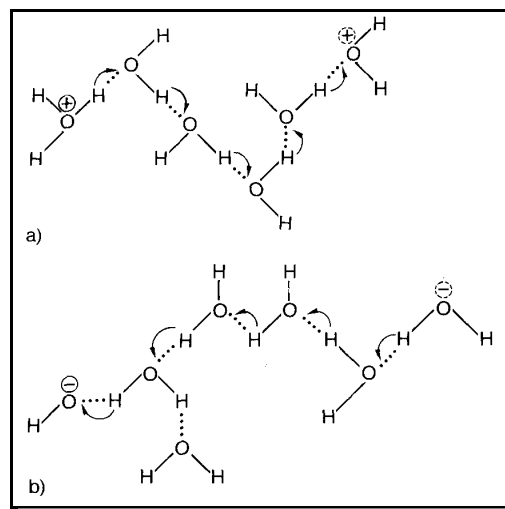


Abb. 7: Elektrolytische Leitfähigkeit von Hydronium- und Hydroxid-Ionen: „Wanderung“ des H_3O^+ -Ions nach rechts, des OH^- -Ions nach links.