

## 7 Elektrische Leitung

Elektrische Leitung bedeutet Transport elektrischer Ladung. Dabei denkt man zuerst an die Leitung in Metallen, die bei der technischen Stromversorgung im Vordergrund steht. Es gibt aber auch Leitung in Halbleitern, Flüssigkeiten, Gasen und, wenn Elektronen vorhanden sind, im Vakuum.

Metallische Leitung ist für Licht, Wärme- und Krafterzeugung gut geeignet. Nützt man den elektrischen Strom zur Informationsübertragung, dann kann man, bei ausschließlicher Nutzung metallischer Leitung, z. B. mit einigen Relais durch ein- aus Stellung binäre Muster speichern. Eleganter sind aber Lösungen, mit denen die Dichte der Ladungsträger ohne mechanische Hilfsmittel zu steuern ist. Technisch gelang das erstmals mit der Leitung von Elektronen im Vakuum, in sogenannten „Röhren“, in denen die Dichte der Ladungsträger mit einer Steuerspannung eingestellt wird. Rundfunk, Fernsehempfang und die ersten Computer arbeiteten mit dieser Technik. Seit etwa 1950 werden Röhren zunehmend durch Transistoren ersetzt: Das sind Bauteile aus kristallinem, halbleitendem Material, in dem die Dichte der Ladungsträger auch durch eine Steuerspannung einstellbar ist. Gegenüber der Röhre können diese Bauteile nahezu beliebig klein gefertigt werden, die Grenze ist erreicht, wenn die Dimension des Bauteils in die Größenordnung der quantenmechanischen Ortsunschärfe der Elektronen kommt.

In Flüssigkeiten sind die Ladungsträger von Teilchen des Lösungsmittels umgebene Ionen oder Kolloide. Es gilt, bei nicht zu hoher Dichte der Ladungsträger, das Ohmsche Gesetz. Die Konzentration der Ladungsträger bestimmt den Widerstand einer Flüssigkeit, aber auch die Potentiale zu beiden Seiten einer Grenzschicht: z. B. werden die Potentiale zu beiden Seiten einer biologischen Zellmembran durch Konzentrationsunterschiede von Kalium und Natriumionen erzeugt, deren Dichte durch die „Natriumpumpe“ in der Membran eingestellt wird. Dieser Mechanismus ist offenbar so solide, daß er seit der Frühzeit der biologischen Evolution in allen Formen der Nervensysteme zur Informationsübertragung in Lebewesen dient.

Bei den Ladungsträgern in Gasen fehlt die Hülle aus dem Lösungsmittel, deshalb vereinen sich entgegengesetzte Ladungen zu neutralen Teilchen, wenn sie zusammentreffen. Diesem Prozess steht die Erzeugung der Ladungsträger z. B. durch Stoß gegenüber. Deshalb hängt die Dichte der Ladungsträger von mehreren Parametern ab, die sich bei Stromfluß schnell ändern. Das Ohmsche Gesetz gilt deshalb im allgemeinen nicht. Stromleitung in Gasen ist aus Blitzen, aber auch aus Leuchtstoffröhren bekannt. Eine stetige Entladung ergibt sich nur bei Kontrolle der Art des Gases, des Druckes und der Stromstärke, beides ist in der Leuchtstoffröhre gegeben. Im Bezug auf Informationsübertragung oder Erfassung wird sie zum Zählen radioaktiver Strahlungsquanten eingesetzt.

### 7.1 Elektrolyse

#### 7.1.1 Elektrische Leitung in Flüssigkeiten, die Faradayschen Gesetze

*Versuch 1 Leitung in reinem  $H_2O$  (nichtleitend), mit Zucker dazu (nichtleitend), mit Salz dazu (leitend)*

*Versuch 2 Leitung im Glasstab. Kalt. Isolator, heiß: leitfähig. Die Beweglichkeit der Alkali-Ionen im Glas nimmt mit steigender Temperatur zu.*

Die Elektrolyse beschreibt die physikalisch- chemischen Vorgänge bei Stromfluß in Flüssigkeiten. Der Ladungstransport erfolgt durch Ionen, also geladene Atome oder Radikale. Im ungelösten Zustand sind alle Stoffe elektrisch neutral, deshalb ist diese Art der Stromleitung immer mit einer chemischen Zersetzung verbunden. Stoffe, deren Lösungen oder Schmelzen den Strom auf diese Weise leiten, heißen Elektrolyte. Elektrolyte sind chemisch Salze, Säuren oder Basen. Werden sie in Wasser gebracht, dann wird die Ionenbindung zugunsten der Anlagerung von Wasserdipolen an die einzelnen Ionen aufgebrochen (*Hydratation*). Allgemein bezeichnet man die Anlagerung von Lösungsmitteln an Moleküle, Atome, Ionen oder Kolloid Teilchen als *Solvatation*.

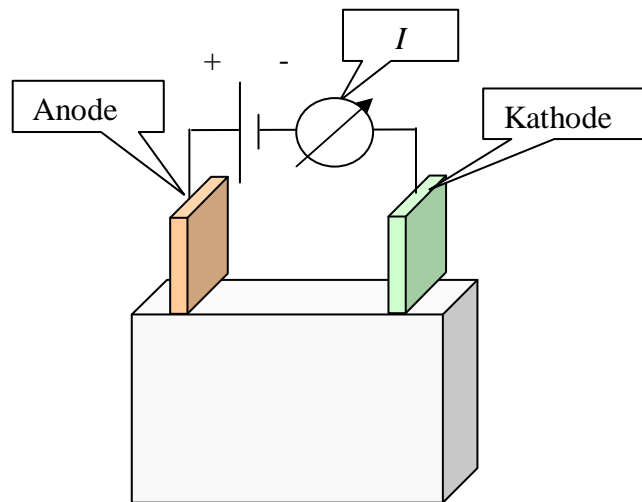


Abbildung 1 Aufbau zur Elektrolyse

Die hydratisierten Ionen sind geladen, aber in der Lösung frei beweglich: Die negativ geladenen Ionen bewegen sich als Anionen im elektrischen Feld einer Spannungsquelle zur Anode, geben dort ihre Umgebung aus Wasser Dipolen ab, indem sie unter Elektronenabgabe (Oxydation) neutralisiert und in Moleküle verwandelt werden. Analog bewegen sich die positiven Ionen als Kationen zu Kathode und werden dort unter Elektronenaufnahme (Reduktion) neutralisiert. Die zugeführte Ladung ist das Produkt aus der Anzahl  $N$  der abgeschiedenen Teilchen, deren Wertigkeit  $z$  und der Elementarladung  $e$ .

$Q = N \cdot e \cdot z = F \cdot z$	Zum Abscheiden von $N$ Teilchen eines Stoffes mit Wertigkeit $z$ benötigte Ladung $Q$ .
-------------------------------------	---

Die beiden Faradayschen Gesetze beziehen diese Regel auf die Masse des abgeschiedenen Stoffes:

Erstes Faradaysches Gesetz	
$m \sim Q = I \cdot t$	Unabhängig von der chemischen Art der Stoffe ist die an den Elektroden abgeschiedene Stoffmasse ( $m$ ) proportional zur transportierten Ladung ( $Q = I \cdot t$ ).

Zweites Faradaysches Gesetz	
$Q_{Mol} = N_A \cdot e = F$	Die zum Abscheiden von 1 Mol eines einwertigen Stoffes benötigte Ladung $Q_{Mol}$ ist für alle Stoffe gleich, ihr Zahlenwert ist die Faraday Konstante.
$F = N_A \cdot e = 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} C$	
$F \approx 10^5 \frac{C}{\text{mol}}$	
Mit der Definition des Grammäquivalents wird das Gesetz auf mehrwertige Stoffe erweitert:	
$Q_{Mol} = N_A \cdot e \cdot z = F \cdot z$	Ladungsmenge zum Abscheiden von 1 Mol ( $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen) eines Stoffes der Wertigkeit $z$
1 Grammäquivalent = $\frac{\text{Mol Masse in g}}{\text{Wertigkeit}}$	Definition des Grammäquivalents
	Zur Abscheidung eines <i>Grammäquivalents</i> eines beliebigen Stoffes wird die Ladung $F = 10^5 C$ benötigt.
$N_A = 6 \cdot 10^{23}$ (Avogadrokonstante)	Anzahl der Teilchen in 1 Mol eines Stoffes
$e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$	Elementarladung
$z$	Wertigkeit des Stoffes

Tabelle 1 Die Faradayschen Gesetze

Die Äquivalenz von Ladungsmenge und abgeschiedener Materialmenge dient zur Definition von einem Coulomb als derjenigen Ladungsmenge, die aus einer wässrigen Silbernitratlösung in einer Sekunde 1,1180 mg Silber abscheidet.

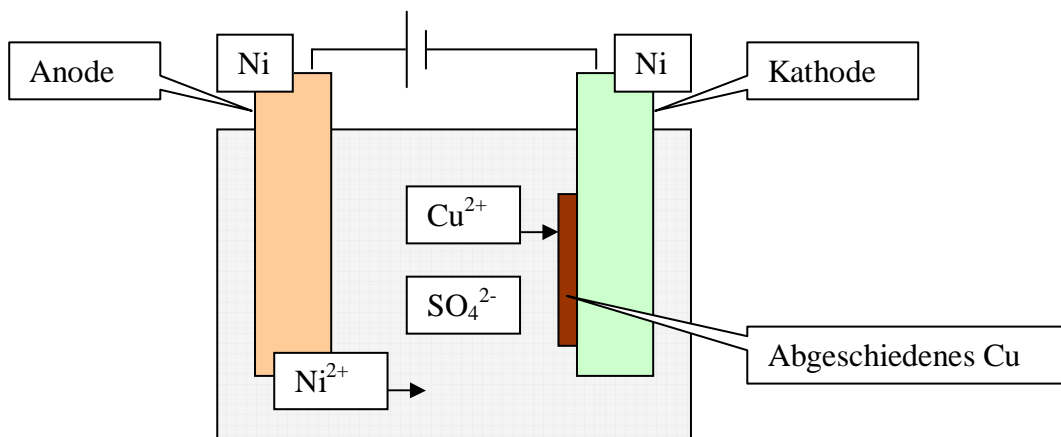


Abbildung 2 Abscheidung von Cu an der Ni Kathode,  $Cu^{2+}$  wird zu metallischem Cu reduziert. An der Anode geht Ni als  $Ni^{2+}$  in Lösung (Anodische Oxydation)

**Versuch 3** Zwei Ni-Elektroden in  $CuSO_4$  Lösung. Es scheidet sich an der Kathode Cu ab: Brauner Niederschlag ist sichtbar. Strom von 1,5 A liefert 1,5 C/s, 1 Grammäquivalent  $Cu^{2+}$  sind  $64g/2=32val$ , d.h. um 32 g Cu abzuscheiden werden  $10^5 C$  benötigt. Im Versuch errechnet sich die Cu Abscheidung pro Sek. aus  $10^5 C : 32g = 1,5C : xg$ . Es werden in 1 s bei 1,5 A 0,48 mg Cu abgeschieden.

### 7.1.1.1 Elektrolytische Leitfähigkeit

In Elektrolyten folgt der Stromfluß dem Ohmschen Gesetz. In einer Lösung seien zwei Elektroden mit Fläche  $A$  im Abstand  $l$  eingebracht, die Spannung zwischen den Platten sei  $U$ . Das Feld zwischen den Platten ist homogen. Die Feldstärke wirkt auf die Ladungen mit gleicher, aber entgegengesetzter Kraft. Die Ladungsträger bewegen sich wegen der Reibungskräfte mit konstanter Geschwindigkeit durch die Lösung. Zum Stromtransport tragen die Kationen und Anionen bei, beide bewegen sich unterschiedlich schnell, ihre Beweglichkeit  $\mu^-$ ,  $\mu^+$  wird von Gestalt und Größe der Ladungsträger bestimmt. Die spezifische Leitfähigkeit ist proportional zur Summe der Beweglichkeiten von Kationen und Anionen.

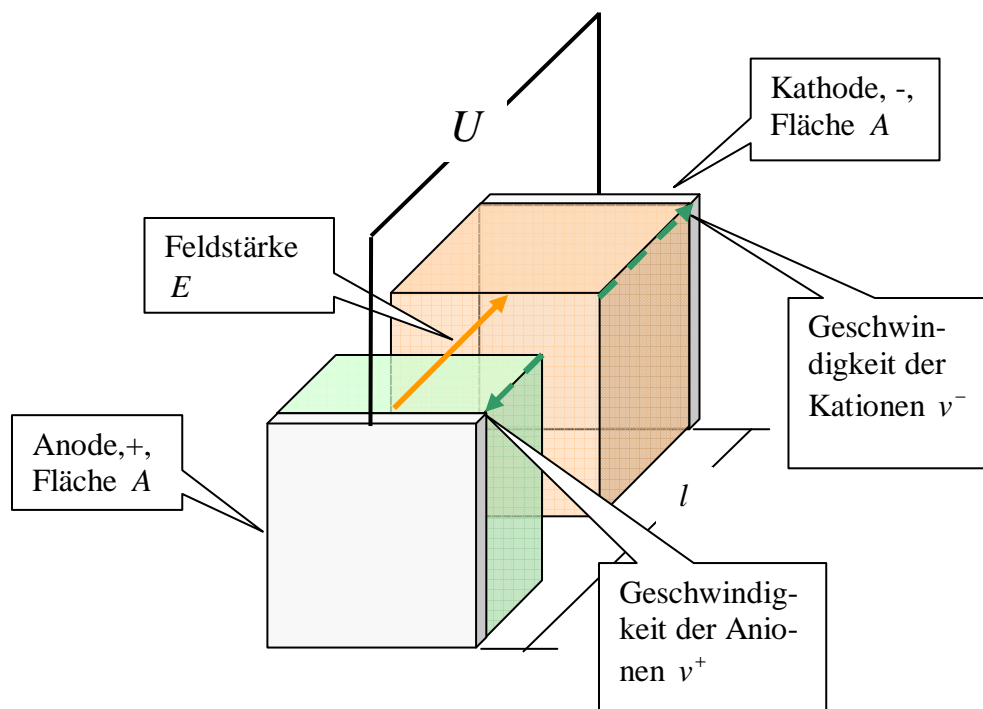


Abbildung 3 Zum Ladungstransport im Elektrolyten. Ladungen aus den gefärbten Volumina erreichen in einer Einheit der Zeit die Kathode bzw. die Anode. Die Summe beider Ladungen ergibt den Strom.

**Versuch 4** Versuch zur Gültigkeit des Ohmsches Gesetzes in Elektrolyten: 0,4 g Salz werden in 1 l Wasser gelöst, Ni-Elektroden. Bei Wasserstand in halber Höhe fließt Strom 1,5 Skt. Beim Auffüllen des Gefäßes mit Wasser bleibt der Strom konstant, weil sich zwar die Dichte  $n$  der Ionen halbiert, aber  $A$  verdoppelt.

**Versuch 5** In Kaliumpermanganat wird die Ionenbewegung durch Farbänderung sichtbar. Die Wanderungsgeschwindigkeit beträgt etwa 1mm/s

$l, A$	Abstand und Fläche der Platten
$E = \frac{U}{l}$	Spannung und Feldstärke im Elektrolyten
$v^- = \mu^- \cdot E = \mu^- \cdot \frac{U}{l}$	Geschwindigkeit der Anionen und Kationen, ausgedrückt durch deren Beweglichkeiten $\mu^+, \mu^-$
$v^+ = \mu^+ \cdot E = \mu^+ \cdot \frac{U}{l}$	
$I = e \cdot A \cdot n \cdot z \cdot (v^+ + v^-)$	Der Stromfluß ist die Summe des Kationen- und Anionen- Flusses
$n$	Anzahl der Kationen, sie sei gleich der Anzahl der Anionen pro Volumeneinheit
$z$	Wertigkeit der Ladungsträger, sie sei für beide gleich
$I = e \cdot \frac{A}{l} \cdot n \cdot z \cdot (\mu^+ + \mu^-) \cdot U$	Spannung und Beweglichkeit eingesetzt
$R = \frac{U}{I} = \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{n \cdot z \cdot e \cdot (\mu^+ + \mu^-)}$	Widerstand nach dem Ohmschen Gesetz
$\rho = \frac{A}{l} \cdot R = \frac{1}{n \cdot z \cdot e \cdot (\mu^+ + \mu^-)}$	Spezifischer Widerstand
$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \cdot z \cdot e \cdot (\mu^+ + \mu^-)$	Die Leitfähigkeit ist proportional zur Summe der Beweglichkeiten von Anionen und Kationen, der Wertigkeit und der Konzentration

Tabelle 2 Leitfähigkeit im Elektrolyten. Wenn  $n$  und  $z$  für Anionen und Kationen unterschiedlich ist, z. B. in  $K_2CO_3$ , dann ist doch  $n \cdot z$  für Kationen und Anionen identisch.

Ladungsträger	Beweglichkeit $\mu \frac{m^2}{V \cdot s}$
Elektronen im Metall	$10^{-2}$
$H^+$	$33 \cdot 10^{-8}$
$Zn^{++}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$
$OH^-$	$18,2 \cdot 10^{-8}$
$SO_4^{--}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 3 Beweglichkeiten einiger Ladungsträger

## 7.1.2 Elektrophorese

Die Elektrophorese bezeichnet die Wanderung aufgeladener, suspensierter oder kolloidaler Teilchen in einem elektrischen Feld. Wie bei der elektrolytischen Leitung ist die Wanderungsgeschwindigkeit proportional zur elektrischen Feldstärke und zur Beweglichkeit der Teilchen. Ein mit Lösungsmittel getränktes poröses Trägermaterial mit bestimmter Viskosität oder Absorptionseigenschaft erhöht die Trennschärfe (Träger-Elektrophorese). Unterschiedliche Teilchen eines Stoffgemisches legen, wegen ihrer unterschiedlichen Beweglichkeit, in einer bestimmten Zeit unterschiedliche Wege zurück. Als Elektrophorese bezeichnet man auch Lackierverfahren, bei denen wasserlösliche Farben unter Hochspannung auf die in Farbbädern liegenden Werkstücke aufgebracht werden.

**Versuch 6** Beobachtung eines Filzstiftstrichs auf nassem Filterpapier.

### 7.1.3 Hydratation, Voltasche Spannungsreihe

Bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt ist für Metall Ionen der Aufenthalt im Kristallgitter, umgeben vom Elektronengas, der Zustand tiefster Energie. Um ein Ion aus dem Gitter abzulösen muß der positive Kern aus der negativen Ladungswolke entfernt werden. Die dazu nötige Energie liegt weit über der Energie der thermischen Anregung, so daß der unmittelbare Übergang vom festen zum gasförmigen Zustand (Sublimation) sehr selten ist.

Die Situation ändert sich, wenn das Metall an eine wässrige Lösung grenzt. Beim Übergang der Ionen in die Flüssigkeit muß auch hier zunächst die Energie gegen die Metallbindung aufgebracht werden, andererseits wird aber Energie durch die Anlagerung von Wassermolekülen an die Ionen frei. Die Anlagerung der Wasserdipole an die positiven Ionen oder auch an neutrale Teilchen mit elektrischem Multipolmoment heißt *Hydratation*. Die Hydrathülle hält die Ladungsträger auf Distanz, sonst würden sich durch Coulombkräfte neutrale Paare bilden. Die hydratisierten Teilchen sind in der viskosen Flüssigkeit beweglich.

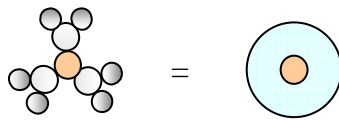


Abbildung 4 Links: Schema eines Hydratisierten Ions. Rechts: Symbol für hydratisierte Teilchens in den folgenden Abbildungen

Aus der Elektrostatik ist bekannt, daß auf Dipole nur inhomogene Felder anziehend oder abstoßend wirken. Je kleiner der Radius des Ions ist, desto inhomogener ist das Feld: Deshalb lagern sich um kleine Ionen mehr Wasserdipole als um große an ( z. B. 8 Wassermoleküle an ein Natrium Ion).

Die Metallionen sind immer positiv geladen, die über die Elektrode verteilten Leitungselektronen bleiben im Metall. Deshalb lädt sich das Metall negativ auf, bis ein Gleichgewicht zwischen den thermisch ausgelösten und den durch das elektrische Feld in der Grenzschicht zurückgeholten Ionen einstellt.:

$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{-e \cdot \Delta U}{kT}}$	Verhältnis Konzentrationen der Metallionen in der Lösung $c_1$ und im Metall $c_2$
$\Delta U \quad [\text{V}] = [\text{J/C}]$	Potentialdifferenz in der Grenzschicht Metall zum Elektrolyten
$T \quad [\text{K}]$	Temperatur
$e = 1.60 \cdot 10^{-19} [\text{C}]$	$k = 1.38 \cdot 10^{-23} [\text{J/K}]$
$\Delta U = -\frac{kT}{e} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$	Nernst-Gleichung, sie ist die Gleichung für die Konzentration, nach $\Delta U$ aufgelöst

Tabelle 4 Die Nernst-Gleichung

Die Konzentration der Metallionen in der Umgebung der Elektrode hängt vom Material ab. Sie stellt sich als Gleichgewicht zwischen thermischer Energie und Feldenergie ein und folgt deshalb der Boltzmann Verteilung. Nach der Nernst Gleichung errechnet sich daraus der Potentialunterschied, der die für das Material spezifische Ablösearbeit zeigt. Unterschiedliche Metalle zeigen also ein unterschiedliches Bestreben, in Lösung zu gehen.

Vergleicht man die Spannungen zwischen unterschiedlichen Metallen und dem Elektrolyten, dann findet man die *Spannungsreihe* der Metalle. Die in der Spannungsreihe angegebenen Spannungen werden zwischen zwei Elektroden gemessen, von denen die eine aus Platin besteht und mit Wasserstoff umspült wird, die andere aus dem betreffenden Metall. Der Elektrolyt ist eine Lösung mit einem Mol der betreffenden Metallionen im Liter.

**Versuch 7 Eisenblech wird in Cu-Sulfatlösung verkupfert. Erklärung:** Die Eisenionen gehen in Lösung, das Blech lädt sich negativ auf. Die Cu-Ionen werden offenbar „bevorzugt“ von der Elektrode aufgenommen und mit Elektronen versorgt zum Metall rückverwandelt.

Elektrode	Spannungen in Volt
Li	-3,02
K	-2,92
Na	-2,71
Mg	-2,35
Zn	-0,762
Fe	-0,44
Cd	-0,402
Ni	-0,25
Pb	-0,126
H <sub>2</sub>	0
Cu	+0,345
Ag	+0,8
Hg	+0,86
Au	+1,5

*Tabelle 5 Voltasche Spannungsreihe. Von oben nach unten werden die Metalle als zunehmend „edler“ bezeichnet.*

**Versuch 8 Cu-Zn Akkumulator .** Zwei Cu Elektroden befinden sich einer ZnSO<sub>4</sub> Lösung. Bei der Elektrolyse (Laden der Batterie) scheidet sich an der Kathode Zn ab und Cu geht in Lösung. Die Spannung (der geladenen Batterie) entsteht zwischen der Zn Kathode und der Cu Anode:  $0,345 - (-0,762) = 1,107$  V

### 7.1.3.1 Metalle in reinem Wasser

Werden zwei unterschiedliche Metalle, z. B. Kupfer und Zink, in reines destilliertes Wasser gebracht, dann bilden sich lokal zwei Elemente. Das reine Wasser ist ein schlechter Leiter, deshalb gleichen die beiden lokalen Elemente zunächst zwei isoliert im Raum stehenden Batterien unterschiedlicher Spannung, mit dem Zn- bzw. dem Cu-Metall auf Seite der negativen Polarität. Die Pole mit positiver Polarität, die Schichten der hydratisierten Ionen, sind in diesem Bild durch einen mit Wasser als Dielektrikum gefüllten Kondensator miteinander verbunden. Verbindet man nun die Metalle außen mit einem Leiter, dann liegen die Metalle auf gleichem Potential und die Spannung fällt im Wasser ab. Es fließt aber kein Strom, weil in der Flüssigkeit keine freien Ladungsträger vorhanden sind.

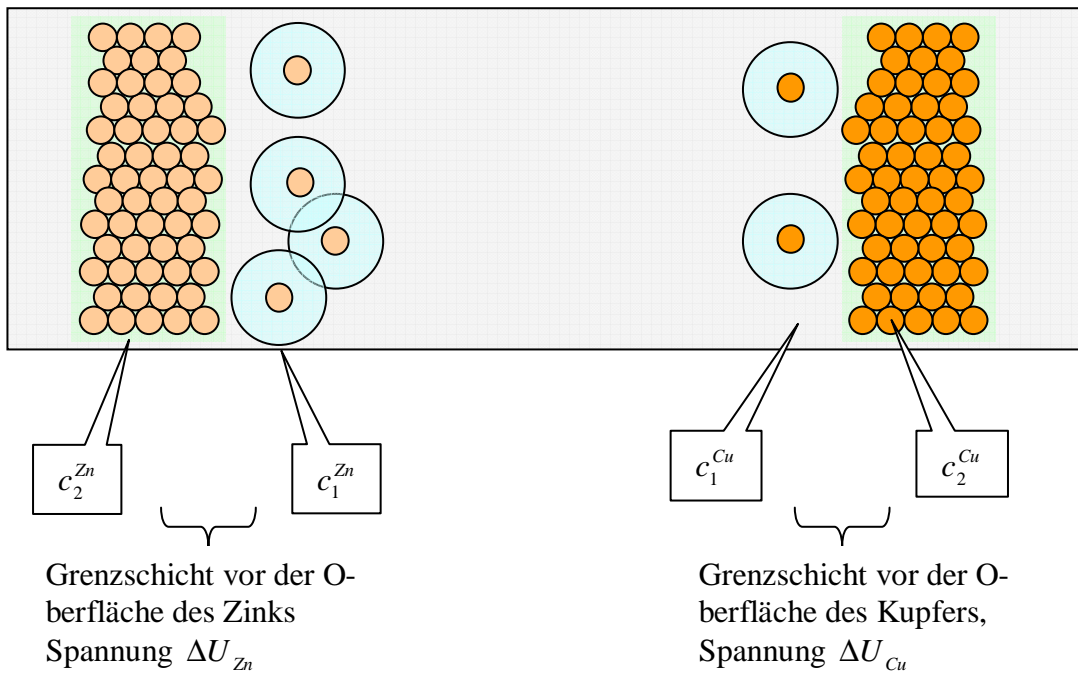


Abbildung 5 Schema der hydratisierten Metallionen in purem Wasser. Die Material-spezifischen Verhältnisse  $c_1^{Zn} / c_2^{Zn}$  und  $c_1^{Cu} / c_2^{Cu}$  der Konzentrationen an den Grenzschichten erzeugen die lokalen Spannungen  $\Delta U_{Zn}$  und  $\Delta U_{Cu}$ . Grün: Negative, Orange, Rot: Positive Ladung

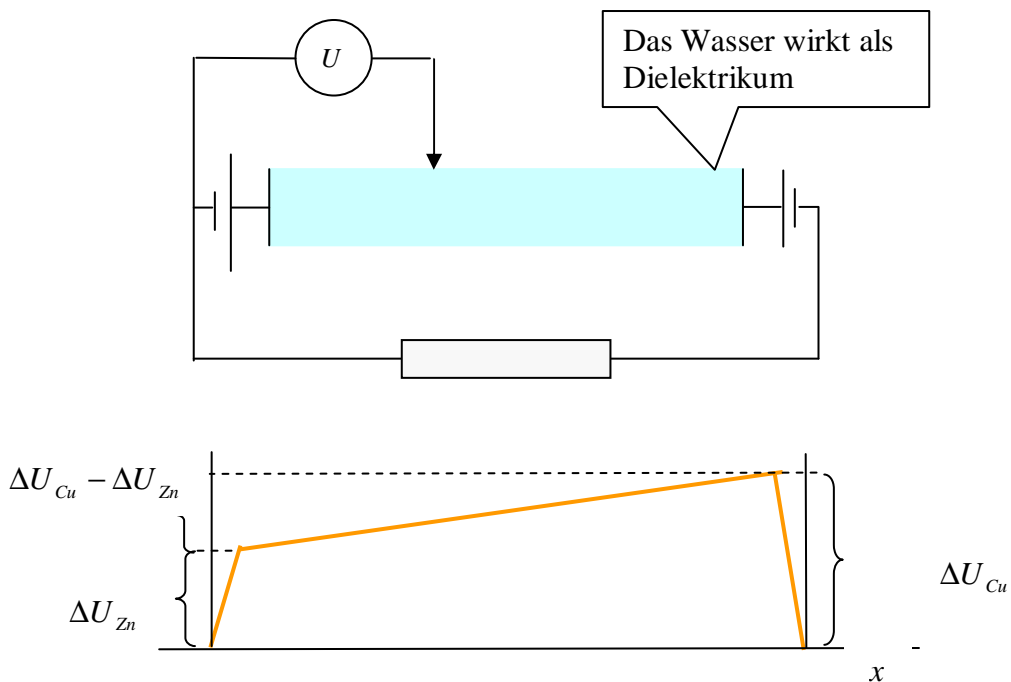


Abbildung 6 Oben: Ersatzschaltbild: Zwei Batterien sind über einen Kondensator mit Dielektrikum und einen Außenwiderstand miteinander verbunden. Es fließt kein Strom, deshalb ist der Wert des Außenwiderstands beliebig. Unten: Schematischer Potentialverlauf vom metallischen Zink über die Schicht der gelösten Zn-Ionen, über das Wasser und über die Schicht der gelösten Cu-Ionen bis zum metallischen Kupfer. Durch den stromlosen Widerstand werden die Metalle auf gleiches Potential gelegt.



### 7.1.3.2 Metalle in elektrolytischer Lösung

Mischt man Ladungsträger in das Wasser, dann bilden sich die gleichen lokalen Elemente wie in reinem Wasser, nur die überschüssigen Ladungen der hydratisierten Ionen werden durch die entsprechende Ansammlung von Ionen aus der Lösung kompensiert.

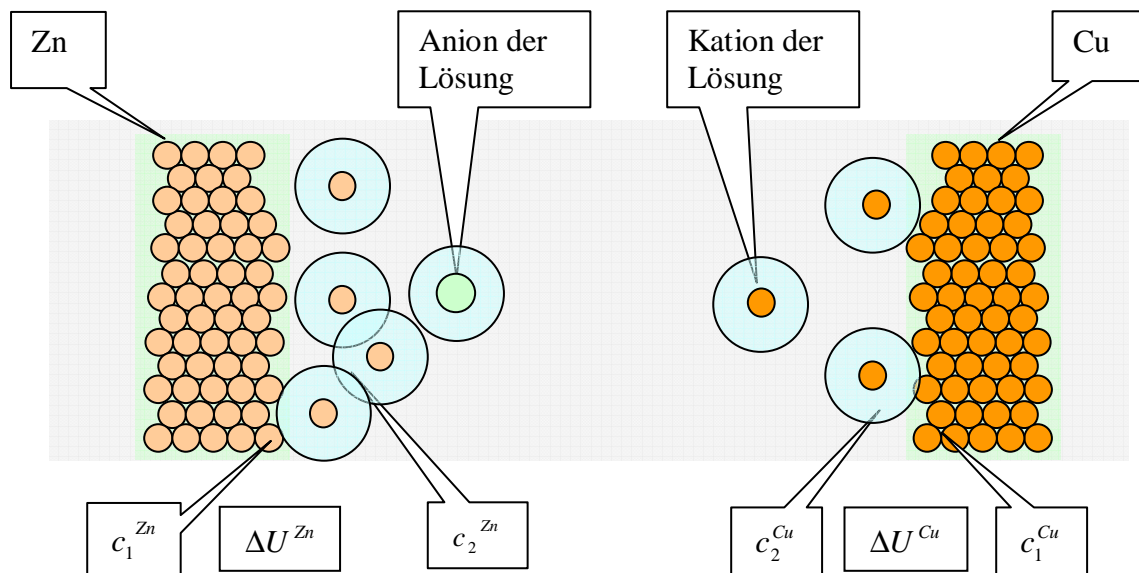


Abbildung 7 Schema der hydratisierten Metallionen in einer elektrolytischen Lösung, z. B.  $\text{CuSO}_4$ . Wenn kein Strom fließt, dann verschieben sich die Ladungsträger in der leitenden Lösung solange, bis die positiv geladenen Grenzschichten der hydratisierten Ionen beider Metalle auf gleichem Potential liegen.

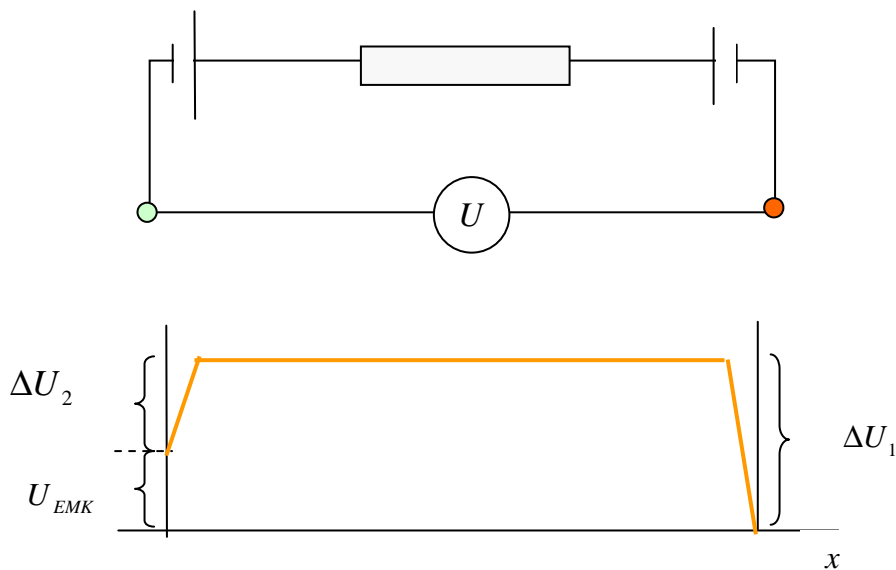


Abbildung 8 Ersatzschaltbild für Zink und Kupfer in einer elektrolytischen Lösung, ohne Stromfluß. Der Elektrolyt wirkt als Widerstand  $R$ , die Spannung  $U_{EMK} = \Delta U_{Zn} - \Delta U_{Cu}$  fällt über den Metallen ab.

Das als Dielektrikum wirkende reine Wasser zwischen den lokalen Elementen ist jetzt durch eine leitfähige Flüssigkeit, den Elektrolyten, ersetzt: Die innen liegenden positiv geladenen Pole der beiden „Batterien“ sind durch den Elektrolyten leitend verbunden. Fließt kein Strom, dann liegen beide positiven Pole auf gleichem Potential und die Spannung  $\Delta U_1 - \Delta U_2$  liegt zwischen den negativ geladenen Metallen.

### 7.1.4 Stromtransport, Galvanisches Element

Strom fließt, wenn bei zwei Elektroden unterschiedlicher Materialien der Elektrolyt Ionen des edleren Metalls enthält. Deshalb wählt man bei Cu Zn Elektroden als Elektrolyt z. B. eine  $\text{CuSO}_4$  Lösung. Werden nun die Metalle durch einen Widerstand verbunden, dann treiben die unterschiedlichen Spannungen von Zink und Kupfer den Ladungsaustausch an: Ein Cu-Ion verläßt die Lösung und wird, unter Aufnahme von zwei Elektronen, im Metallgitter eingebaut. In der Schicht der hydratisierten Cu-Ionen wird es durch ein Cu Ion aus der Lösung ersetzt. Die an der Cu Elektrode benötigten Elektronen kommen durch den Verbindungsdraht von der Zn Elektrode: Dort verläßt ein Zink-Ion das Metallgitter und geht, hydratisiert, in Lösung. Auf diese Weise kommt immer mehr Zink in die Lösung und Kupfer scheidet sich ab.

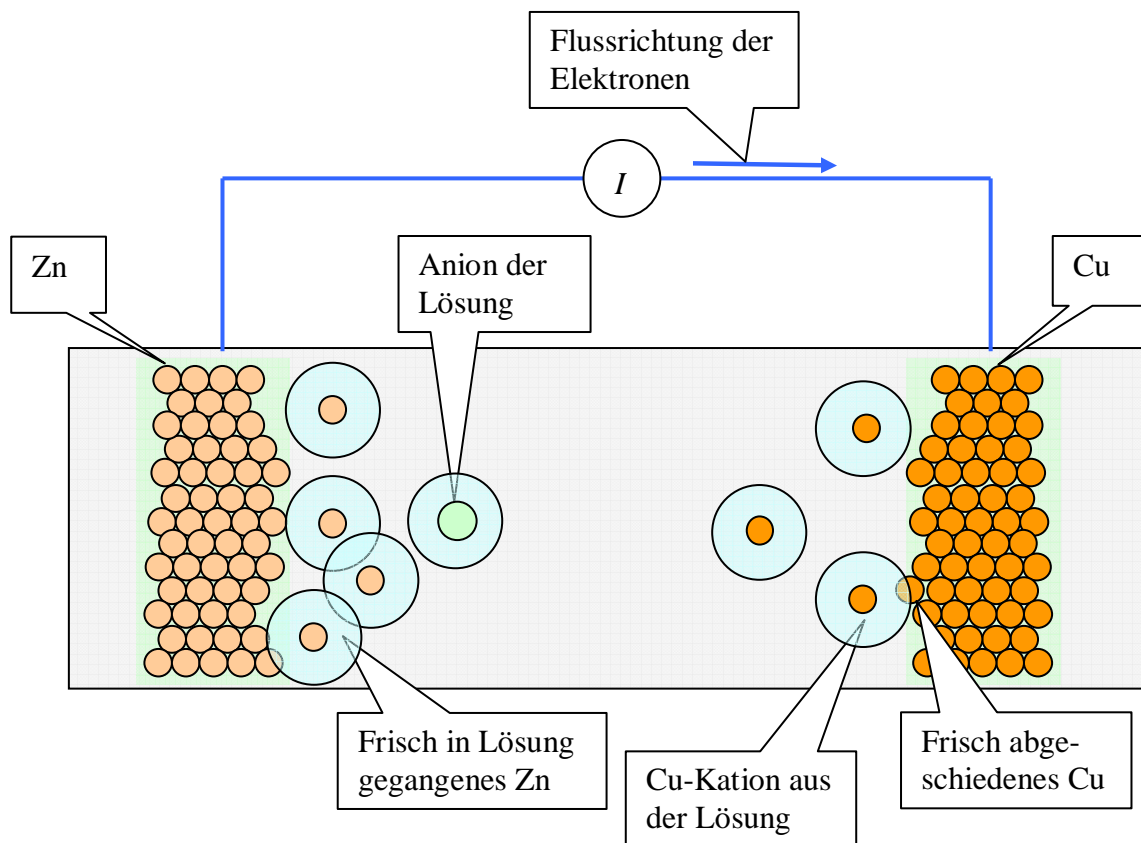


Abbildung 9 Cu-Zn Akkumulator . Eine Cu und eine Zn Elektrode befinden sich einer  $\text{CuSO}_4$  Lösung. Zwischen der Cu Anode und der Zn Kathode liegt die Differenz ihrer Spannungen gegen die Lösung:  $0,345 - (-0,762) = 1,107 \text{ V}$ . Zn und Cu Ionen transportieren die Ladung in der Lösung.

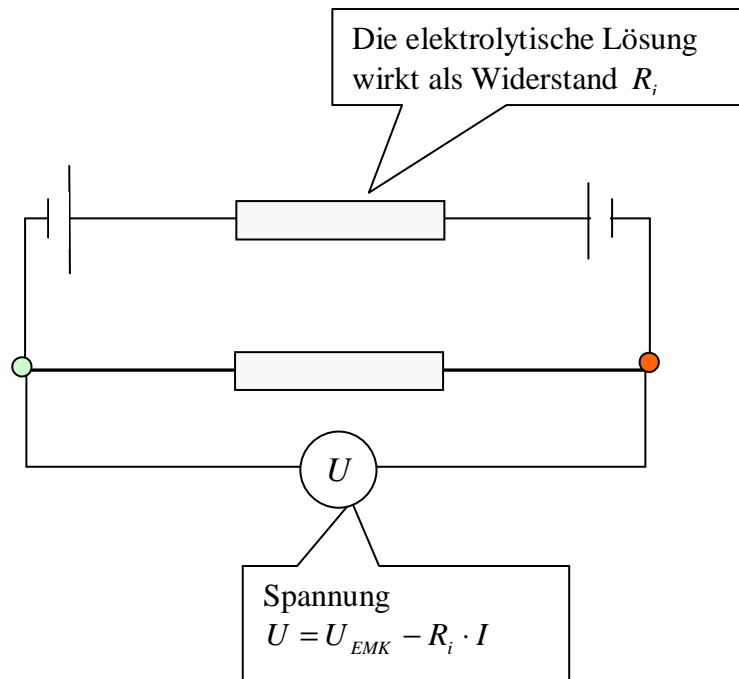


Abbildung 10 Bei Belastung liegt an den Metallen die Klemmenspannung  $U = U_{EMK} - R_i \cdot I$ , weil bei Strom  $I$  am Widerstand  $R_i$  des Elektrolyten die Spannung  $R_i \cdot I$  abfällt.

Der Stromtransport setzt sich fort, bis schließlich das ganze Kupfer aus der Lösung abgeschieden ist. Im Laufe der Zeit überzieht sich auch die Kupfer Elektrode mit Zink. Im Daniell Element vermeidet man die Vermischung von Kupfer und Zink, indem man jedes Metall mit der Lösung seines Sulfats umgibt und die beiden Bereiche durch eine elektrisch leitende poröse Trennwand auseinanderhält. Bei längerem Gebrauch mischen sich die Lösungen schließlich doch, so daß dieser Akkumulator technisch nicht verwendet wird.

Wählt man bei Cu Zn Elektroden  $H_2SO_4$  als Elektrolyten, dann zeigt dieses Element unbelastet die Spannung zwischen Cu und Zn, 1,107 V. Fließt aber ein Strom, dann scheidet sich zunächst  $H_2$  als das edlere Material an der Cu Anode ab, das Element zeigt dann nur noch die Spannung zwischen Zn und  $H_2$ . Bei weiterem Stromtransport überzieht sich die Anode mit einer Zn Schicht, damit geht die Spannung schließlich gegen Null.

In gebräuchlichen Akkumulatoren, z. B. in der Autobatterie, wird die Spannung zwischen Blei und Bleioxyd genutzt. Die beiden unterschiedlichen Elektrodenmaterialien sind nicht von Anfang an vorhanden, sondern bilden sich aus den ursprünglich gleichen Elektroden aus Bleisulfat erst beim Aufladen. Deshalb bezeichnet man den Bleiakkumulator als „Sekundärelement“ ([http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V7\\_1AAkkumulator.DOC](http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V7_1AAkkumulator.DOC)).

Akkumulatoren können bei Umkehrung der Stromrichtung unter Energieaufwand wieder geladen werden. Bei der Aufladung ist eine etwas höhere Spannung als die bei der Entladung abgegebene erforderlich. Beim Bleiakkumulator beträgt die Ladespannung 2,6 V pro Zelle, die abgegebene Spannung beträgt ca. 2 V. Die höhere Ladespannung ist erforderlich, um die durch elektrolytische Polarisation entstandene Spannung zu überwinden.

### 7.1.5 Elektrolytische Polarisation

Versetzt man Wasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure und legt an den Elektroden eine Spannung an, dann entsteht an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff. Entfernt man die Stromquelle, dann findet man an den Elektroden eine entgegengesetzte Spannung, die Polarisationsspannung  $U_p$ . Bei der Elektrolyse bilden sich an den Elektroden Gasblasen: An der Kathode bildet sich Wasserstoffkathode, an der Anode Sauerstoff. Der Elektrolyt wird zum galvanischen Element mit der Spannung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff.

Die Polarisation zeigt sich in der Strom-Spannungs Kennlinie bei der Elektrolyse. Der „Ladestrom“ fließt erst bei Überschreiten der Polarisationsspannung:

$$I \sim (U - U_p)$$

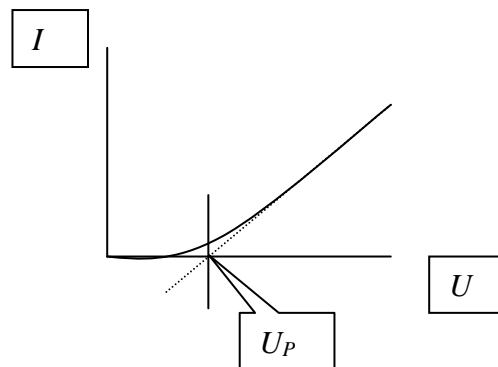


Abbildung 11 Strom-Spannungs Kennlinie bei Polarisationsspannung  $U_p$

**Versuch 9** *Elektrolytische Polarisation:* In Wasser mit 5 Tropfen Schwefelsäure muß die Zersetzungsspannung für Wasser von 1,27 V überschritten werden, bevor die fortlaufende Elektrolyse des Wassers beginnt.

### 7.1.6 Konzentrationsspannung, Membranspannung

Wenn zwei Bereiche mit verschiedenen Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  eines bestimmten Ions aneinandergrenzen, dann gibt es an der Grenzfläche zwischen ihnen einen Potentialsprung  $\Delta U$  der, wie an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt, durch die *Nernstsche Gleichung* gegeben ist:

$\Delta U = \frac{k \cdot T}{e} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$	Nernstsche Gleichung: Spannung zwischen den Elektrolytschichten zu beiden Seiten der Membran,
$T$ [K]	Absolute Temperatur des Elektrolyten
$c_1, c_2$	Ionenkonzentrationen

Besonders wichtig ist der Zusammenhang zwischen Ionenkonzentration und elektrischer Spannung für die Signalübertragung in Nervenzellen. Im Innern der Zelle befinden sich viele Kaliumionen, aber nur wenige Natriumionen. Die ungleiche Verteilung der Natriumionen wird durch ein molekulares Transportsystem, der *Natriumpumpe*, aufrechterhalten, die ständig unter Energieverbrauch die Natriumionen entgegen dem elektrischen Feld und ihrem Konzentrationsgefälle aus der Zelle hinausbefördert.

Die Kaliumionen, die im Zellinnern die negative Ladung aus Chlorionen und Eiweißanionen neutralisieren, können die Membran leicht durchdringen und bewegen sich dem Konzentrationsgefälle folgend nach außen, bis die daraus resultierende negative Aufladung des Innenraums zum Gleichgewicht führt. Den Hauptanteil zur Membranspannung tragen die Kaliumionen bei, überlagert vom Gegenfeld der Natriumionen. Im Ruhezustand beträgt das Membranpotential 60-90 mV.

Für die Reizleitung durch Nervenzellen gibt es die IONENTHEORIE der Erregung von A. L. Hodgkin und A. F. Huxley (1952): Bei Einwirkung eines Reizes wird das Membranpotential durch *Depolarisation* abgebaut, wobei die Membran für einige Millisekunden für die Natriumionen durchlässig wird. Diese strömen in das Zellinnere, wodurch sich die Potentialdifferenz noch weiter absenkt oder sogar bis auf  $-40$  mV umkehrt. Auch für die Natriumionen stellt sich kurzzeitig ein Gleichgewicht ein, ihre Konzentration bestimmt dann das „Aktionspotential“. Dadurch wird die Membran in benachbarten Zellen depolarisiert, sie wird Na durchlässig und der Prozeß setzt sich fort. Das Signal wandert bis zur Synapse, wo die Übertragung der Erregung auf chemischem Wege durch Freisetzen von Aktionsstoffen, den Neurotransmittern, erfolgt. Die Geschwindigkeit der Reizleitung beträgt etwa 10-100 m/s.

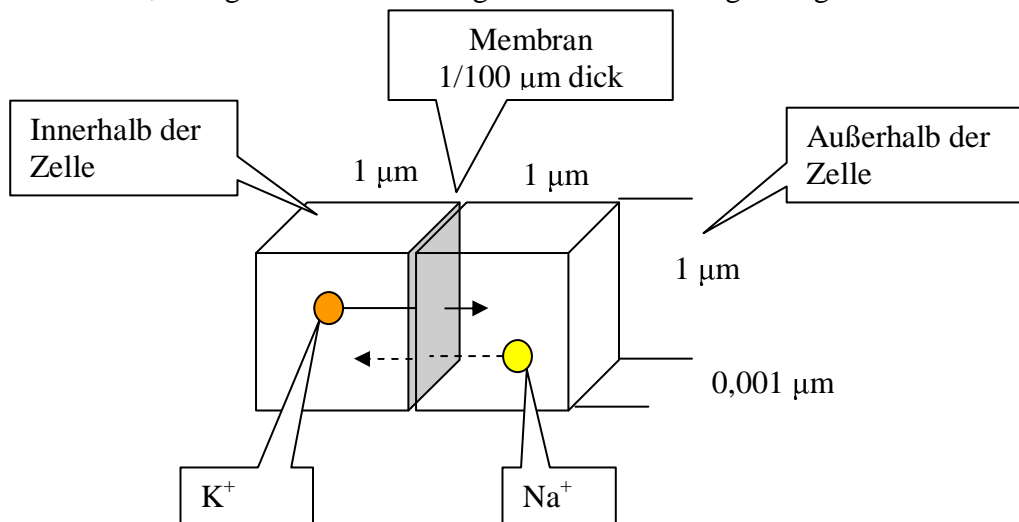


Abbildung 12 Anzahl der Natrium- und Kalium- Ionen zu beiden Seiten der Zellmembran im Ruhezustand

	Zelle Innen	Zelle außen	$\frac{c_{\text{innen}}}{c_{\text{aussen}}}$	$\ln \frac{c_{\text{innen}}}{c_{\text{aussen}}}$	$U$
$K^+$	$100 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	50	3,91	0,10 V
$Na^+$	$10 \cdot 10^3$	$108 \cdot 10^3$	0,09	-2,37	-0,06 V
Potential					0,04 V

Tabelle 6 Membranpotential im Ruhezustand zu beiden Seiten einer 0,01 µm dicken Zellmembran. Berechnung nach der Nernstschen Gleichung mit  $T=300$  K, die Ionenzahlen beziehen sich auf das abgebildete Volumen