

# Inhalt

## Einleitung 1

### 1. Grundlagen, Definitionen und Begriffe 3

- 1.1. Ionen, Elektrolyte und die Quantelung der elektrischen Ladung 3
- 1.2. Übergang von Elektronen- zu Ionenleitung in einer elektrochemischen Zelle 5
- 1.3. Elektrolysezelle – galvanisches Element, Zersetzungsspannung – elektromotorische Kraft 7
- 1.4. Faradaysche Gesetze – Coulometer 11
- 1.5. Maßsysteme und Meßgrößen 13

### 2. Die elektrolytische Leitfähigkeit und interionische Wechselwirkungen 17

#### 2.1. Grundlagen 17

- 2.1.1. Der Leitfähigkeitsbegriff 17
- 2.1.2. Die Messung von elektrolytischen Leitfähigkeiten 18
- 2.1.3. Die spezifische Leitfähigkeit 23
- 2.1.4. Zahlenwerte 25

#### 2.2. Empirische Leitfähigkeitsgesetze 27

- 2.2.1. Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit 27
- 2.2.2. Molare und Äquivalentleitfähigkeit 28
- 2.2.3. Das Kohlrausch-Gesetz und die Bestimmung der Grenzleitfähigkeit starker Elektrolyte 29
- 2.2.4. Das Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung und die Bestimmung der Grenzleitfähigkeiten schwacher Elektrolyte 32

#### 2.3. Ionenbeweglichkeit und Hittorfsche Überführung 35

- 2.3.1. Die Überführungszahl und die Bestimmung von Ionen-grenzleitfähigkeiten 35
- 2.3.2. Experimentelle Bestimmung von Überführungszahlen 37
- 2.3.3. Zahlenwerte für Überführungszahlen und Ionengrenzleitfähigkeiten 39
- 2.3.4. Hydratation der Ionen 41

- 2.3.5. Die Extraleitfähigkeit des Protons (Struktur des  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ions, des Wassers und Hydratationszahl des Protons) 42
- 2.3.6. Die Bestimmung von ionalen Wanderungsgeschwindigkeiten (Ionenbeweglichkeiten) und Ionenradien, Waldensche Regel 46
- 2.4. Die Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit (Debye-Hückel-Onsager-Theorie verdünnter Elektrolytlösungen) 49
  - 2.4.1. Modellvorstellungen (Zentralion und Ionenwolke, Relaxations- und elektrophoretischer Effekt) 49
  - 2.4.2. Berechnung des durch Zentralion und Ionenwolke erzeugten Potentials; Ionenstärke, Radius der Ionenwolke 51
  - 2.4.3. Die Debye-Onsager-Gleichung für die Leitfähigkeit verdünnter Elektrolytlösungen 56
  - 2.4.4. Der Einfluß von Wechselfeldern und von starken elektrischen Feldern auf die elektrolytische Leitfähigkeit 57
- 2.5. Der Aktivitätsbegriff aus elektrochemischer Sicht 58
  - 2.5.1. Der Aktivitätskoeffizient 58
  - 2.5.2. Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten 60
  - 2.5.3. Aktivitätskoeffizienten in konzentrierten Elektrolytlösungen, Aktivitätskoeffizienten von Neutralelmolekeln 65
- 2.6. Das Verhalten schwacher Elektrolyte 68
  - 2.6.1. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz 68
  - 2.6.2. Der Dissoziationsfeldeffekt 70
- 2.7. Der pH-Begriff, Pufferlösung 71
- 3. Einfache Anwendungen von Leitfähigkeitsmessungen 75**
  - 3.1. Die Bestimmung des Ionenprodukts des Wassers 75
  - 3.2. Die Bestimmung des Löslichkeitsprodukts eines schwerlöslichen Salzes 76
  - 3.3. Die Bestimmung der Lösungswärme eines schwerlöslichen Salzes 77
  - 3.4. Die Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und des mittleren Aktivitätskoeffizienten eines schwachen Elektrolyten 77
  - 3.5. Das Prinzip der Leitfähigkeitstiteration 78

#### **4. Elektrodenpotentiale und ihre Abhängigkeit von Konzentration, Gasdruck, Temperatur 81**

- 4.1. Die Spannung galvanischer Zellen (elektromotorische Kraft) und die maximale Nutzbarkeit chemischer Reaktionen 81
- 4.2. Das Zustandekommen von Elektrodenpotentialen (Galvanispannungen), das elektrochemische Potential 83
- 4.3. Berechnung des Elektrodenpotentials  $\varphi_0$  bzw. der Gleichgewichts-Galvanispannung  $\Delta\varphi_0$  für Metallionenelektroden (Nernstsche Gleichung) 86
- 4.4. Die Nernstsche Gleichung für Redoxelektroden 87
- 4.5. Die Nernstsche Gleichung für Gaselektroden 91
- 4.6. Zur Messung von Elektrodenpotentialen und Zellspannungen 92
- 4.7. Berechnung von Zellspannungen (elektromotorischen Kräften) aus thermodynamischen Daten 96
- 4.8. Die Temperaturabhängigkeit von Zellspannungen 100
- 4.9. Die Druckabhängigkeit der Zellspannung – Reststrom bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen 103
- 4.10. Bezugselektroden, Spannungsreihe 105
- 4.11. Elektroden zweiter Art 110

#### **5. Flüssigkeitspotentiale 117**

- 5.1. Das Entstehen von Flüssigkeitspotentialen 117
- 5.2. Die Berechnung von Diffusionspotentialen 119
- 5.3. Konzentrationsketten „mit und ohne Überführung“ 121
- 5.4. Die Gleichung von Henderson 122
- 5.5. Die Elimination von Diffusionspotentialen 125

#### **6. Einfache Anwendungen von Potentialmessungen 127**

- 6.1. Die experimentelle Bestimmung von Standardpotentialen 127
- 6.2. Die Bestimmung von mittleren Aktivitätskoeffizienten 130
- 6.3. Die Bestimmung des Löslichkeitsprodukts eines schwerlöslichen Salzes 130
- 6.4. Die Bestimmung des Ionenprodukts des Wassers 130
- 6.5. Die Bestimmung thermodynamischer Funktionen ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ) und Gleichgewichtskonstanten ( $K_a$ ) 131

#### **7. Elektrometrische pH-Bestimmung, ionensensitive Elektroden, potentiometrische Titrationsen 135**

- 7.1. pH-Messung mit der Wasserstoffelektrode 135
- 7.2. pH-Messung mit der Glaselektrode 138

- 7.3. Ionensensitive Elektroden 144
- 7.4. Das Prinzip potentiometrischer Titrationsen 145
- 8. Die elektrolytische Doppelschicht und elektrokinetische Effekte 149**
- 8.1. Starre und diffuse Doppelschicht, das Zeta-Potential 150
- 8.2. Adsorption von Ionen, Dipolen und neutralen Molekülen, der Ladungsnullpunkt 155
- 8.3. Die Doppelschichtkapazität 156
- 8.4. Einige Daten zur elektrolytischen Doppelschicht 159
- 8.5. Elektrokapillarität 160
- 8.6. Elektrokinetische Effekte (Elektrophorese, Elektroosmose, Dorn-Effekt, Strömungspotential) 165
- 9. Zur Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen 169**
- 9.1. Ionensolvatation in nichtwäßrigen Lösungsmitteln 169
- 9.2. Leitfähigkeitsgesetze für nichtwäßrige Lösungen 171
- 9.3. Zur pH-Skala protonenhaltiger nichtwäßriger Lösungen 172
- 9.4. Elektrochemische Spannungsreihe in nichtwäßrigen Lösungsmitteln 174
- 9.5. Bezugs Elektroden in nichtwäßrigen Systemen, nutzbare Potentialbereiche, Literatur 176
- Verzeichnis häufig verwendeter Indizes und Symbole 179**
- Register 183**