

Inhalt

Vorwort — V

Formelzeichen — XIII

Einleitung — 1

1	Elektrolyse und Elektrolyte — 3
1.1	Einführung — 4
1.2	Das Faradaysche Gesetz — 8
1.3	Die Nernstsche Gleichung — 9
1.3.1	Wasserelektrolyse — 10
1.4	Die Überspannung — 12
1.5	Kathodische Metallabscheidung und Wasserstoffentwicklung — 14
1.6	Anodische Oxidation — 18
1.7	Passivierung — 19
1.8	Elektrodenmaterialien — 20
1.9	Der Zellwiderstand — 20
1.10	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit — 21
1.11	Die Leitfähigkeit — 22
1.12	Leitfähigkeitsberechnung — 25
1.12.1	Starke Elektrolyte — 25
1.12.2	Schwache Elektrolyte — 27
1.13	Der Aktivitätskoeffizient — 29
1.14	Löslichkeit von Salzen in Wasser — 30
1.15	Wanderungsgeschwindigkeiten — 30
1.16	Überführungszahlen von Ionen — 33
1.17	Die Dielektrizitätskonstante — 34
2	Geräte für die Elektrochemie — 40
2.1	Benötigte Geräte und Materialien für elektrochemische Experimente — 41
2.2	Messung von Redoxpotenzial und pH-Wert — 42
2.3	Konduktometer — 43
2.3.1	Spezifische Leitfähigkeiten von KCl-Lösungen in Abhängigkeit von Temperatur, Gerät und Konzentration — 45
2.4	Dichtebestimmungen von Lösungen — 49
2.5	Ionaustauscherharze zur Gehaltsbestimmung — 51
2.6	Herstellung von Elektroden — 52
2.7	Grundaufbau bei einer Elektrolyse — 53

VIII — Inhalt

2.8	Geräte für die Elektrogravimetrie — 56
2.9	Möglichkeiten der Gasbestimmung bei Elektrolysen — 58
2.10	Gasbestimmungen von Kleinstmengen — 59
2.11	Fotometer zur Gehaltsbestimmung — 60
3	Elektrogravimetrie, Diffusionsschicht — 64
3.1	Grundlagen der Elektrogravimetrie — 65
3.2	Experimente zur Elektrogravimetrie — 67
3.2.1	Benötigte Materialien und Geräte — 67
3.2.2	Ausführung der Experimente — 67
3.2.3	Auswertungen der Experimente — 68
3.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Experimenten — 72
3.3	Diffusion in der Elektrogravimetrie — 72
3.3.1	Gerührte und ungerührte Elektrolyse — 73
3.3.2	Diffusion an einer kleinen Elektrode — 73
3.4	Gravimetrische Abscheidung an einer Wood-Elektrode — 79
4	Kontrolle der Reaktionen an Elektroden — 84
4.1	Benötigte Geräte und Materialien — 85
4.2	Vorbereitungen der Lösungen — 85
4.3	Elektrolyse der 0,1-M-KCl-Lösung — 86
4.3.1	Platinanode und Platinkathode mit einer Vierkammerelektrolysezelle — 86
4.3.2	Platinanode und Platinkathode mit einer Zweikammerelektrolysezelle — 89
4.3.3	Grafitanode und Platinkathode mit einer Zweikammerelektrolysezelle — 89
4.4	Elektrolyse der 0,2-M-1/2-Na ₂ SO ₄ -Lösung — 90
4.4.1	Platinanode und Platinkathode mit einer Vierkammerelektrolysezelle — 90
4.4.2	Platinanode und Platinkathode mit einer Zweikammerelektrolysezelle — 91
4.5	Schlussfolgerungen zu den Versuchen — 91
5	Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes der Luft — 93
5.1	Vorbemerkungen — 94
5.2	Benötigte Geräte und Materialien — 94
5.3	Die Einflüsse der Pumpe und des Sprudelsteins — 95
5.4	Bestimmung des Luftdurchsatzes der Pumpe — 95
5.5	Konduktometrische Eichung in Abhängigkeit von der Temperatur — 97
5.6	Herstellung einer 0,02-M-NaOH-Lösung — 97
5.7	Überlegungen zur Berechnung des Kohlendioxidgehaltes der Luft — 97

5.8	Berechnung der Hydroxidkonzentration in Abhängigkeit von der Karbonatkonzentration — 98
5.9	Einfluss der Diffusion über die Oberfache — 101
5.9.1	Berechnung der Diffusion von Kohlendioxid der Luft in die Flüssigkeit — 102
5.9.2	Berechnungen für den Versuch — 103
5.10	Auswertung der Messergebnisse mit einem Tabellenkalkulationsprogramm — 105
5.11	Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes mit der Berechnungsvorschrift — 107
6	Diffusion von Elektrolytlösungen — 110
6.1	Zellkammern für Diffusionsexperimente, Versuchsvorbereitungen — 112
6.2	Mathematische Grundlagen zur Diffusion — 113
6.3	Versuche zur Diffusion — 116
6.3.1	Versuche mit einer Vierkammern-Zelle — 116
6.3.2	Versuche mit einer Zweikammernzelle, kleines Loch — 117
6.3.3	Versuche mit einer Zweikammernzelle, eingesetztes Rohr — 118
6.4	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten — 118
6.5	Strömung durch ein Rohr — 122
6.6	Schlussfolgerungen — 123
7	Bestimmung der Gasvolumina an Elektroden — 125
7.1	Einleitung — 126
7.2	Benötigte Geräte und Materialien — 126
7.3	Versuchsvorbereitung und Versuchsdurchführung — 126
7.4	Versuchsauswertung — 128
7.5	Ergänzende Auswertungen zur Abhängigkeit der Stromstärke von der Elektrodenfläche der Anode — 130
8	Messung des Zellwiderstandes mit einer Wheatstoneschen Brückenschaltung — 136
8.1	Wheatstonesche Brückenschaltung — 137
8.2	Widerstand einer 1-M-KCl-Lösung — 141
8.3	Simulationssoftware — 144
9	Bestimmung von Gasen bei einer Elektolyse — 146
9.1	Ermittlung von Gasvolumina und Gasdichten — 147
9.2	Modell mit Berechnungsvorschriften zur Gasdichtemessung — 148
9.3	Der Einfluss der Stromstärke und der Gastemperatur — 153
9.4	Überprüfung des Modells durch Messungen — 153

10	Prüfungen von Gasen, Stoffumsetzungen an Anoden — 156
10.1	Prüfung von Gasen — 157
10.2	Stoffumsetzungen an der Nickelanode — 161
10.2.1	Grundlegende Eigenschaften der passivierten Nickelanode — 162
10.2.2	Elektrolysen mit Nickelanoden — 163
10.3	Weitere Anodenmaterialien — 167
11	Die elektrolytische Oxidation von Natriumacetat — 172
11.1	Zur Geschichte der elektrolytischen Oxidation von Karbonsäuresalzen — 173
11.2	Versuche zur Oxidation von Natriumacetat — 174
11.2.1	Oxidation von Natriumacetat unter stark basischen Bedingungen, hohe Stromdichte — 174
11.2.2	Oxidation von Natriumacetat bei hoher Stromdichte, schwach basisch — 175
11.3	Zusammenfassung — 177
12	Leitfähigkeitstitration von Salzen zur Gehaltsbestimmung — 178
12.1	Die Hydroxidfällung — 179
12.2	Berechnungen zur konduktometrischen Titration — 180
12.3	Ionenstärke, Aktivitätskoeffizient — 184
13	Oxidationen mit Kaliumpermanganat — 188
13.1	Die Oxidation von Oxalsäure — 189
13.1.1	Versuch zur Oxidation von Oxalsäure — 189
13.1.2	Auswertung der Versuchsergebnisse — 191
13.1.3	Über die Kinetik der Oxalsäureoxidation — 192
13.1.4	Über die Kinetik von Reaktionen zweiter Ordnung — 193
13.1.5	Aktivierungsenergie der Oxidation mit Kaliumpermanganat — 194
13.2	Die Oxidation von Ameisensäure mit Kaliumpermanganat — 196
13.3	Die Oxidation von Methanol und Ethanol durch Kaliumpermanganat — 199
13.4	Kaliumpermanganat auf Anionenaustauscherharz — 200
13.5	Die Wirkung von Kaliumpermanganat auf Gase — 201
14	Löslichkeiten von Salzen bei unterschiedlichen Temperaturen — 203
14.1	Bestimmung der Löslichkeit durch die Konduktometrie am Beispiel einer gesättigten Natriumhydrogenkarbonatlösung — 204
14.2	Bestimmung der Löslichkeiten von Salzen durch Berechnungen — 208
14.3	Vorteile der Konduktometrie zur Bestimmung der Löslichkeiten von Salzen — 210

15	Messung der EMK — 211
15.1	Einleitende Vorbemerkungen — 212
15.2	Herstellung einer Haber-Luggin-Kapillare — 212
15.3	Bestimmung von Elektrodenpotenzialen — 220
15.4	Zusammenhang von chemischer Arbeit und EMK — 221
16	Die Druckelektrolyse — 225
16.1	Vorteile der Druckelektrolyse — 226
16.2	Besonderheiten von Druckelektrolysezellen — 226
16.3	Versuch zur Druckelektrolyse mit Schwefelsäure — 229
16.3.1	Versuchsvorbereitung und Durchführung — 229
16.3.2	Auswertung der Messergebnisse — 230
16.4	Versuch zur Druckelektrolyse von Essigsäure — 231
16.4.1	Versuchsvorbereitung und Durchführung — 231
16.4.2	Auswertung der Druckelektrolyse — 232
16.5	Druckelektrolyse mit Kohlendioxid — 233
16.5.1	Versuchsvorbereitung und Durchführung — 233
16.5.2	Ergebnisse und Deutungen — 235
16.6	Ausblick — 237
17	Redoxspeicher — 239
17.1	Das Chrom-Eisen-Redoxsystem — 240
17.2	Versuch mit dem Chrom-Eisen-Redoxsystem — 242
17.3	Versuchsauswertungen — 243
17.4	Bestimmung des Sauerstoffgehaltes einer Gasprobe — 245
17.5	Schlussfolgerungen — 246
18	Der Hochspannungsfunk — 247
18.1	Versuchsmaterialien für die Experimente — 248
18.2	Hochspannungsfunk auf Gase — 250
18.2.1	Versuchsdurchführung — 250
18.2.2	Versuchsergebnis — 251
18.3	Die Gasanalyse mit einem Eudiometer — 252
19	Elektrochemische Synthesen — 257
19.1	Literatur für elektrolytische Synthesen — 258
19.2	Elektrochemische Präparate — 259
19.2.1	Kaliumperoxidisulfat — 259
19.2.2	Peroxokarbonat — 260
19.2.3	Kaliumchlorat — 261
19.2.4	Kaliumperchlorat — 262
19.2.5	Titan(III)-sulfat — 263

XII — Inhalt

19.2.6	Nitratbestimmung durch eine Elektrolyse — 265
19.2.7	Benzylalkohol — 266
19.2.8	Anilin — 266
19.2.9	Piperidin — 267
19.3	Die Schmelzflusselektrolyse — 267
19.3.1	Hinweise für die Durchführung von Experimenten — 267
19.3.2	Über Metallsalze — 269
19.3.3	Wichtige Metalle der Schmelzflusselektrolyse — 270
19.4	Elektrosynthese von anorganischen Stoffen — 271
19.5	Organische Elektrosynthesen — 275
19.6	Nachtrag: Vertrauen zur Wissenschaft — 281
A 1	Tabellen zur Berechnung der Äquivalentleitfähigkeiten — 287
A 2	Ausgewählte Normalpotenziale — 294
A 3	Physikalische Einheiten, Konstanten — 296
A 4	Tabellen für die Elektrolyse und Konduktometrie — 298
A 5	Materialien und Computerprogramme — 300
Sachregister — 301	