

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 Ionenaustauscherharze zur Gehaltsbestimmung — 51
- 2.6 Herstellung von Elektroden — 52
- 2.7 Grundaufbau bei einer Elektrolyse — 53

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 Vierkammernelektrolysezelle —	86
4.3.2	Platinanode und Platinkathode mit einer Zweikammernelektrolysezelle —	89
4.3.3	Grafitanode und Platinkathode mit einer Zweikammernelektrolysezelle —	89
4.4	Elektrolyse der 0,2-M-1/2-Na ₂ SO ₄ -Lösung —	90
4.4.1	Platinanode und Platinkathode mit einer Vierkammernelektrolysezelle —	90
4.4.2	Platinanode und Platinkathode mit einer Zweikammernelektrolysezelle —	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 Oberfläche — **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 Elektrolyse — 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	Leitfähigkeitstitrations 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 Natriumhydrogencarbonatlösung — 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 Hochspannungsfunke — 247
18.1	Versuchsmaterialien für die Experimente — 248
18.2	Hochspannungsfunken 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	Kaliumperoxodisulfat — 259
19.2.2	Peroxokarbonat — 260
19.2.3	Kaliumchlorat — 261
19.2.4	Kaliumperchlorat — 262
19.2.5	Titan(III)-sulfat — 263

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