

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der wichtigsten Symbole XI

Einleitung XIII

1. Gleichgewichte in Elektrolyten 1

11. Thermodynamische Grundgesetze der Elektrolytlösungen 2
12. Struktur der Lösungen von Elektrolyten, Hydratation der Ionen 11
13. Theorie der starken Elektrolyte 18
 - 13.1. Debye-Hückel-Theorie 20
 - 13.11. Debye-Hückelsche Grenzbeziehung 21
 - 13.12. Exaktere Beziehungen für den Aktivitätskoeffizienten 25
 - 13.13. Der osmotische Koeffizient 28
 - 13.2. Die Theorie starker Elektrolyte für höhere Konzentrationen 30
 - 13.3. Mischungen starker Elektrolyte 33
 - 13.4. Thermodynamische Methoden zur Messung der Aktivitätskoeffizienten 35
14. Theorie der Dissoziation schwacher Elektrolyte 36
 - 14.1. Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius 36
 - 14.2. Die Brønstedtsche Theorie der Säuren und Basen 40
 - 14.3. Grundvorstellungen der Lewisschen Theorie der Säuren und Basen 45
15. Wäßrige Lösungen schwacher Elektrolyte 46
 - 15.1. Dissoziation von Säuren und Basen 46
 - 15.11. Schwache Säuren 46
 - 15.12. Schwache Basen 49
 - 15.2. Die Eigendissoziation des Wassers 50
 - 15.3. Hydrolyse von Salzen 51
 - 15.4. Elektrolytmischungen, Pufferlösungen 53
 - 15.5. Schwerlösliche Salze 59
 - 15.51. Löslichkeitsprodukt, Löslichkeit 59
16. Die Acidität von Lösungen 61
 - 16.1. Die relative Aciditätskonstante 61
 - 16.2. Die pH-Skala 62
 - 16.3. Die Aciditätsfunktion 63
17. Einige besondere Fälle von Gleichgewichten in Elektrolyten 65
 - 17.1. Ampholyte 65
 - 17.2. Komplexe Elektrolyte 69

- 17.3. Polyelektrolyte 70
- 17.4. Die Ionenassoziation 72
- 17.5. Salzschnmelzen 75
- 2. Transportvorgänge in Elektrolytlösungen 76**
 - 21. Der Fluß der thermodynamischen Größen 76
 - 21.1. Die Natur der Transportvorgänge 76
 - 21.2. Gemeinsame Eigenschaften des Flusses thermodynamischer Größen 76
 - 21.3. Empirische Grundbeziehungen für die Transportvorgänge 78
 - 22. Elektrizitätsleitung 80
 - 22.1. Klassifikation der Leiter 80
 - 22.2. Leitfähigkeit von Elektrolyten 83
 - 22.3. Theorie der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit 88
 - 22.4. Wien- und Debye-Falkenhagen-Effekt 93
 - 22.5. Die Überführungszahlen 94
 - 22.6. Konduktometrie 98
 - 22.6.1. Prinzip der Leitfähigkeitsmessung von Elektrolytlösungen 98
 - 22.6.2. Konduktometrische Bestimmung der Dissoziationskonstanten 101
 - 23. Diffusion und Migration in Elektrolytlösungen 102
 - 23.1. Zeitverlauf der Diffusion 102
 - 23.2. Gleichzeitiger Ablauf von Diffusion und Migration 110
 - 23.3. Der Diffusionskoeffizient in Elektrolytlösungen 112
 - 23.4. Molekulare Theorie der Ionenbeweglichkeiten 115
 - 24. Diffusion in einer strömenden Flüssigkeit 118
 - 24.1. Grundelemente der Hydrodynamik 118
 - 24.2. Allgemeine Eigenschaften der konvektiven Diffusion 120
 - 24.3. Konvektive Diffusion zu einer rotierenden Scheibe 122
 - 24.4. Nichtstationäre konvektive Diffusion zur wachsenden Kugel 123
- 3. Gleichgewichte in heterogenen elektrochemischen Systemen 126**
 - 31. Thermodynamik der Elektrodengleichgewichte 126
 - 31.1. Phasengleichgewichte geladener Teilchen 126
 - 31.2. Die elektromotorische Kraft einer galvanischen Zelle 135
 - 31.3. Das Elektrodenpotential 140
 - 32. Reversible Elektroden 144
 - 32.1. Elektroden erster Art 145
 - 32.2. Elektroden zweiter Art 150
 - 32.3. Redoxelektroden 152
 - 32.3.1. Redoxelektrodenpotentiale 152
 - 32.3.2. Additivität der Elektrodenpotentiale, Disproportionierung 155
 - 32.3.3. Die Chinhydronelektrode 157
 - 32.4. Das Standard-Elektrodenpotential 160
 - 32.4.1. Standardpotentiale und Gleichgewichtskonstanten 160
 - 32.4.2. Standardpotentiale in nichtwäßrigen Medien 162
 - 33. Potentiometrie 163
 - 33.1. Prinzip der Messung elektromotorischer Kräfte 164
 - 33.2. pH-Messung 166
 - 33.3. Messung der Aktivitätskoeffizienten 168
 - 33.4. Messung der Dissoziationskonstanten 170
 - 34. Die elektrochemische Doppelschicht 173
 - 34.1. Allgemeine Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht 173
 - 34.2. Elektrokapillarität 176

- 34.3. Theorie des Aufbaus der elektrochemischen Doppelschicht 184
 - 34.31. Diffuser Anteil der Doppelschicht 184
 - 34.32. Starrer Teil der Doppelschicht 189
 - 34.33. Adsorption neutraler Teilchen in der Doppelschicht 193
 - 34.4. Methoden zum Studium der elektrochemischen Doppelschicht 197
 - 34.5. Die elektrochemische Doppelschicht an der Phasengrenze Halbleiter/
Elektrolyt 201
 - 34.6. Elektrokinetische Erscheinungen 201
- 4. Membranen- und Bioelektrochemie 206**
- 41. Elektrochemische Membranen 206
 - 42. Flüssigkeitsgrenzflächenpotentiale 207
 - 43. Membranpotentiale 212
 - 43.1. Donnan-Potentiale 212
 - 43.2. Das Potential einer permselektiven Membran 214
 - 43.3. Ionenaustauscher, Anwendung der Membranprozesse 216
 - 43.4. Ionenselektive Elektroden 219
 - 43.41. Elektroden mit Festionenmembran 219
 - 43.42. Die Glaselektrode 223
 - 43.43. pH-Messung mit der Glaselektrode 225
 - 43.44. Elektroden mit flüssigen Membranen 226
 - 43.45. Eichung der ionenselektiven Elektroden 228
 - 44. Bioelektrochemie 229
 - 44.1. Ruhe- und Aktionspotential 229
 - 44.2. Steuerung biologischer Prozesse durch Membranpotentiale 234
- 5. Prozesse in heterogenen elektrochemischen Systemen 237**
- 51. Grundbegriffe und Definitionen 237
 - 52. Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion 246
 - 52.1. Phänomenologische Theorie 246
 - 52.2. Molekulartheorie 258
 - 52.3. Einfluß der Struktur der elektrochemischen Doppelschicht auf die
Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion 263
 - 53. Transportprozesse und Elektrodenvorgang 265
 - 53.1. Materiefluß und Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion 265
 - 53.2. Lösung der einzelnen Fälle 267
 - 53.3. Konzentrationsüberspannung 275
 - 54. Experimentelle Methoden der Elektrodenvorgänge 276
 - 54.1. Die Ohmsche Potentialdifferenz 276
 - 54.2. Nichtstationäre (*transiente*) Methoden 277
 - 54.3. Periodische Methoden 283
 - 54.4. Stationäre Methoden 284
 - 54.5. Coulometrie 285
 - 54.6. Nicht-elektrochemische Methoden 286
 - 54.7. Vorbehandlung der Elektroden 287
 - 55. Reaktionsbedingte Elektrodenvorgänge 288
 - 55.1. Volumenreaktionen 288
 - 55.2. Oberflächenreaktionen 290
 - 56. Elektrokatalyse und Inhibierung von Elektrodenvorgängen 291

57. Einige wichtigere Elektrodenvorgänge	300
57.1. Abscheidung und Oxidation von Metallen	301
57.2. Elektrodenprozesse des Wasserstoffes	311
57.3. Elektrodenprozesse des Sauerstoffes	314
57.4. Organische Elektrodenvorgänge	316
58. Das Mischpotential	322
Anhang A. Lösung der Differentialgleichungen	325
Anhang B. Historische Entwicklung der Elektrochemie	332
Anhang C. Einheiten und Konstanten in der Elektrochemie	335
Literatur	337
Sachverzeichnis	344