

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Tabellenverzeichnis	XII
Verzeichnis der wichtigsten Formelzeichen	XIV
Kap. I. Definitionen und Grundgesetze	1
1. Elektronen- und Ionenleitung	1
2. Das <i>Ohmsche</i> Gesetz	3
3. Das Gesetz von <i>Faraday</i>	7
4. Stromdurchgang durch eine elektrochemische Zelle	9
5. Die Messung von Spannungen und Elektrolytwiderständen	12
6. Elektrisches Feld und elektrische Energie	17
7. Wanderung der Ionen im elektrischen Feld	27
8. Überführungszahlen	31
Kap. II. Thermodynamische Grundlagen	41
1. Partielle molare Größen	41
a) Partielles Molvolumen	41
b) Das chemische Potential	44
c) Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials	45
d) Standardzustände, Konzentrationseinheiten und Aktivitätskoeffizienten	48
2. Mischungseffekte	51
3. Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen	55
4. Gleichgewichte zwischen Lösungen und reinen Nachbarphasen	56
a) <i>Dampfdruckerniedrigung</i>	57
b) <i>Siedepunktserhöhung</i> und <i>Gefrierpunktserniedrigung</i>	58
c) <i>Osmotischer Druck</i>	60
d) <i>Löslichkeit fester Stoffe</i>	61
5. Gleichgewichte zwischen flüssigen Mischphasen	62
a) <i>Nernstscher Verteilungssatz</i>	62
b) <i>Membrangleichgewichte</i>	63
6. <i>Chemische Reaktionen</i>	63
a) <i>Reaktionseffekte</i>	64
b) <i>Gleichgewichtskonstante und Massenwirkungsgesetz</i>	66
7. Zur Thermodynamik der Phasengrenzflächen	69
Kap. III. Der Aufbau reiner Stoffe	71
1. Die chemischen Bindungen	71
2. <i>Zwischenmolekulare Kräfte</i>	76
a) <i>Polkräfte</i>	77
b) <i>Induktionskräfte</i>	80
c) <i>Dispersionskräfte</i>	82
d) <i>Die H-Brückenbindung</i>	83
e) <i>Ladungsüberführungskräfte</i>	85
3. <i>Dissoziations- und Gitterenergien von Ionenverbindungen</i>	86
4. <i>Ionenradien und Gittertypen von Ionenverbindungen</i>	94
5. <i>Metalle, Isolatoren, Halbleiter</i>	96
a) <i>Das Elektronengasmodell der Metalle</i>	96
b) <i>Wechselwirkung der Elektronen mit dem periodischen Gitter der Atomrümpfe</i>	98
c) <i>Elektronische Halbleiter</i>	100
6. <i>Die Struktur von Flüssigkeiten</i>	103

Kap. IV. Die Wechselwirkung Ion — Lösungsmittel	113
1. Thermodynamische Hydratationseffekte von Salzen	113
2. Freie Hydratationsenthalpien, Hydratationsentropien und Hydratationswärmern einzelner Ionen unter Standardbedingungen	118
3. Elektrostriktion	120
4. Theoretische Interpretation der Hydratationseffekte	122
5. Struktur der Hydrathülle und Hydratationszahlen	124
6. Nichtwässrige Lösungen	133
7. Dielektrizitätskonstante und Ionisierungsvermögen von Flüssigkeiten	134
Kap. V. Thermodynamisches Verhalten gelöster Elektrolyte	145
1. Klassifizierung der Elektrolyte	145
a) Echte (nicht assoziierte) Elektrolyte	145
b) Assoziierte Elektrolyse	145
b) Potentielle Elektrolyte	146
2. Die Theorie von <i>Arrhenius</i>	146
3. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die elektrolytische Dissoziation	149
4. Leitfähigkeitskoeffizient und osmotischer Koeffizient	151
5. Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte und der wahre Dissoziationsgrad	153
6. Die Messung von Aktivitätskoeffizienten	157
a) Mittlere und individuelle Aktivitätskoeffizienten	157
b) Methoden zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten	158
Kap. VI. Die Theorie der interionischen Wechselwirkung	170
1. Die Ionenatmosphäre	172
2. Grenzesetze für thermodynamische Zustandsgrößen	179
3. Grenzesetze für irreversible Vorgänge	182
4. Der „Ionendurchmesser“	190
a) Aktivitätskoeffizienten	190
b) Äquivalentleitfähigkeiten	193
c) Überführungszahlen	194
d) Diffusionskoeffizienten	196
e) Viskosität	198
5. Feldstärkeeffekt, Dissoziationsspannungseffekt, Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten	200
6. Gemische starker Elektrolyte	203
a) Thermodynamisches Verhalten	204
b) Irreversible Vorgänge	208
7. Neutralsalzwirkung auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen	210
8. Aussalz- und Einsalzeffekt	214
9. Zell-Gitter-Theorie konzentrierter Elektrolytlösungen	217
a) Der beschränkte Geltungsbereich des Modells der Ionenatmosphäre	217
b) Empirische Kubikwurzelgesetze für $\log f_{\pm}$ und Λ_c	219
c) Die „2 Zell-Gitter“-Theorie	219
Kap. VII. Assoziation und unvollständige Dissoziation „starker“ Elektrolyte	221
1. Die Ionenassoziation nach <i>Bjerrum</i>	221
2. Tripelionen	228
3. Kontakt-Ionenpaare	230
4. Komplexionen	234
5. Assoziation gleichgeladener Ionen	237
6. Kolloide Elektrolyte	239
7. Polyelektrolyte	242
8. Die Dissoziation von starken Säuren	245

a) Ramanspektroskopische Messungen	246
b) Messungen der Kern-magnetischen Resonanz von Protonen	247
9. Hochkonzentrierte Salzlösungen	249
Kap. VIII. Salzschnmelzen	251
1. Schmelzprozeß	251
2. Modelle flüssiger Elektrolyte	253
3. Ionenassoziation in reinen Salzschnmelzen	254
4. Mischungen von Salzschnmelzen	255
a) Thermodynamische Eigenschaften	255
b) Nachweis von Komplexbildung mittels optischer Methoden	257
5. Lösungen von Metallen in ihren geschmolzenen Salzen	259
Kap. IX. Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten von Leitfähigkeitsmessungen	261
1. Grenzwerte der Ionenbeweglichkeiten in Wasser	261
2. Leitfähigkeiten in Lösungsmittelgemischen und nichtwäßrigen Lösungsmitteln	265
3. Bestimmung von Dissoziationskonstanten	271
4. Leitfähigkeitsmessungen als analytische Hilfsmittel	276
a) Leitfähigkeitstitrationen	276
b) Löslichkeitsmessungen	279
c) Bestimmung des Solvolysegrades	279
d) Kinetische Messungen	280
5. Leitfähigkeit geschmolzener Salze	281
6. Isotopentrennung durch Ionenwanderung	283
Kap. X. Elektromotorische Kräfte	286
1. Die elektromotorische Kraft einer galvanischen Zelle als Maß für die reversible Reaktionsarbeit	286
2. Galvanische Zellen ohne Diffusionspotential	288
a) Konzentrationsabhängigkeit der EMK	288
b) Druckabhängigkeit der EMK	293
c) Temperaturabhängigkeit der EMK	295
3. Galvanische Zellen mit Diffusionspotential	297
a) Konzentrationszellen mit Überführung	297
b) Diffusionspotential und Einzelionenaktivitäten	300
c) Diffusionspotentiale zwischen Lösungen verschiedener Elektrolyte	302
d) Methoden zur Verringerung bzw. Eliminierung von Diffusionspotentialen	304
4. Phasenpotentiale	305
5. Die elektromotorische Kraft einer galvanischen Zelle als Summe von Galvanispannungen	309
6. Praktische Elektrodenpotentiale	310
7. Einfache und mehrfache Elektroden	311
8. Spannungsreihen	318
Kap. XI. Praktische Anwendungen potentiometrischer Messungen	325
1. Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeiten	325
2. Elektrometrische p_H -Messung	330
a) Definition des p_H -Wertes	330
b) Die konventionelle p_H -Skala nach Messungen mit der H_2 -Elektrode	332
c) Indikatorelektroden	334
d) Elektrometrische p_H -Messungen in nichtwäßrigen Lösungen	340
3. Potentiometrische Titrationen	343
a) Neutralisationsreaktionen	343
b) Fällungsreaktionen	345
c) Komplexbildungsreaktionen	347
d) Redoxreaktionen	347
e) Methoden zur Bestimmung des End- bzw. Äquivalenzpunktes	350

Kap. XII. Säuren und Basen	354
1. Die Theorie von <i>Brönsted</i>	354
a) Protolytische Reaktionen in Wasser	355
b) Puffersysteme	360
c) Kolorimetrische p_H -Messung	361
d) Protolytische Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln	366
e) Autoprotolyse	368
2. Die Stärkeskala der Säuren und Basen	369
3. Säurestärke und chemische Konstitution	376
a) Zur Thermodynamik protolytischer Reaktionen	376
b) Der Mesomerieeffekt	379
c) Der elektrostatische induktive Feldeffekt	381
4. Säurestärke in H_2O-D_2O -Gemischen	384
5. Säurestärke in aprotischen Lösungsmitteln	386
6. Protolytische Reaktionen angeregter Molekeln	387
7. Die Geschwindigkeit protolytischer Reaktionen	388
8. Erweiterungen der <i>Brönsted</i> schen Theorie	391
Kap. XIII. Potentialdifferenzen an Phasengrenzflächen	394
1. Die Thermodynamik der polarisierbaren und unpolarisierbaren Grenzfläche	394
2. Theorien zur Struktur der Doppelschicht	398
3. Methoden zum Studium der Doppelschicht	405
a) Messung der Kapazität der Doppelschicht	405
b) Elektrokapillarkurven und der Ladungsnullpunkt einer Elektrode	407
4. Grenzflächen an Kolloiden	409
5. Die Phasengrenze zweier beschränkt mischbarer Elektrolytlösungen	413
6. Membranpotentiale	415
7. Ionen- und Elektronenaustauscher	423
8. Elektrokinetische Erscheinungen	430
a) Elektroosmose	430
b) Strömungspotentiale	433
c) Elektrophorese	435
d) Technische Anwendungen	441
e) Feinporige Kapillarsysteme	442
Kap. XIV. Elektrische Polarisation und Kinetik von Elektrodenvorgängen	445
1. Die Grundpolarisationsarten	445
2. Die Messung der Polarisation und die Eliminierung der Widerstandspolarisation	448
3. Diffusionsüberspannung	450
a) Stationäre Stromspannungskurven nach <i>Nernst</i>	450
b) Die Diffusionsschicht	453
c) Lineare Diffusion im nichtstationären Fall	455
d) Diffusionsbedingte Strom-Spannungskurven an der Quecksilbertropfenelektrode	461
4. Durchtrittsüberspannung	463
a) Strom-Spannungskurve	464
b) Reaktionsordnung der Durchtrittsreaktion	468
c) Der Einfluß der Doppelschichtstruktur auf die Durchtrittsreaktion	470
5. Reaktionsüberspannung	471
a) Stationärer Reaktions-Grenzstrom bei homogenen Reaktionen	471
b) Heterogene Reaktionen	473
6. Kristallisationsüberspannung	475
7. Meßmethoden	477
a) Stationäre Strom-Spannungskurven	477
b) Nichtstationäre Methoden	478
8. Ermittlung der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion	483

9. Wasserstoffüberspannung	486
a) Transportvorgänge	487
b) Der <i>Volmer-Tafel</i> -Mechanismus	489
c) Der <i>Volmer-Heyrovsky</i> -Mechanismus	494
10. Die kathodische Metallabscheidung	498
11. Redoxvorgänge	505
12. Anodische Prozesse	509
a) Lösungsvorgänge	510
b) Abscheidung von Anionen	512
c) Oxidationen und Substitutionen organischer Stoffe	517
13. Mischpotentiale	518
14. Anodische Deckschichten und Passivität	521
a) Widerstandspolarisation	521
b) Leitungsmechanismus von Deckschichten	522
c) Die Passivität des Eisens	527
d) Aktivierungfortpflanzung und rhythmische Deckschichtenbildung	530
15. Halbleiterelektroden	533
16. Elektrodenprozesse in geschmolzenen Salzen	536
a) Stromausbeuten	536
b) Bildungszellen und Einzelpotentiale	537
c) Polarisierungsspannungen und Zersetzungsspannung	540
d) Der Anodeneffekt	547
17. Glimmlichtelektrolyse	548
18. Isotopentrennung durch Elektrolyse	549
Kap. XV. Anwendungen elektrochemischer Prozesse	551
1. Galvanische Elemente	551
a) Akkumulatoren	551
b) Primärelemente	558
c) Brennstoffelemente	561
2. Analytische Anwendungen	566
a) Polarographie	566
b) Ampèrometrische Titration	574
c) Voltametrische Titration	577
d) Elektrogravimetrie	579
e) Coulometrie	582
3. Probleme der Galvanotechnik	586
a) Inhibitorwirkungen	586
b) Stromlinienverteilung und Streuvermögen	591
c) Elektrolytisches und chemisches Polieren	595
4. Korrosion	599
a) Elektrochemische Gleichgewichtsdiagramme	600
b) Elektrochemische Vorgänge bei der Metallkorrosion	604
c) Korrosionsgeschwindigkeit	607
d) Spannungskorrosion	608
e) Korrosionsschutz	609
Anhang	614
Sachverzeichnis	619