

Eberhard Zirngiebl

ELEKTROCHEMIE

Otto Salle Verlag
Frankfurt am Main

Verlag Sauerländer
Aarau • Frankfurt am Main • Salzburg

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Bedeutung und Besonderheit der Elektrochemie	3
1.1 Der thermodynamische Zusammenhang Chemie—Elektrochemie	3
1.2 Die Bedeutung der Elektrochemie	8
1.3 Elektrochemische Methoden und Verfahrenstechnik	11
— Fragen und Literatur zu Kapitel 1	11
2 Theoretische Grundlagen	13
2.1 Der stromlose Zustand	13
2.1.1 Die Phasengrenze	13
2.1.2 Die Struktur der Phasengrenzfläche	14
2.1.3 Potential oder Spannung?	16
2.1.4 Die Spannung einer Elektrode	17
2.1.5 Die elektrochemische Zelle	19
2.1.6 Einbauten und Hilfsaggregate für die elektrochemische Zelle	22
2.2 Der Zustand bei Stromfluß	24
2.2.1 Veränderungen einer Zelle bei Stromfluß	24
2.2.2 Die Zellspannung und ihre Beziehung zu Thermodynamik und Kinetik	26
2.2.3 Die Überspannung	28
2.2.4 Was passiert an der elektrochemisch aktiven Phasengrenze?	31
2.2.5 Elektrochemie und Oberfläche	32
2.2.6 Wie mißt man die Überspannung?	37
- Fragen und Literatur zu Kapitel 2	39
3 Grundlagen der elektrochemischen Reaktionstechnik	41
3.1 Grundsätzliche Überlegungen zur elektrochemischen Reaktionstechnik	41
3.1.1 Definition der Ausbeute	42
3.1.1.1 Wie mißt man die Spannung einer elektrochemischen Zelle?	44
3.1.2 Gleichstromerzeugung und Wechselrichtung	47
3.1.3 Besonderheiten der elektrochemischen Praxis	49
3.1.4 Die Praxis der elektrochemischen Zelle	51
3.1.4.1 Anode und Kathode in der praktischen elektrochemischen Zelle	53
3.1.4.2 Monopolar oder Bipolar?	57
3.1.4.3 Der Elektrolyt	60
3.1.4.4 Die Einbauten in der Zelle	61
Fragen und Literatur zu Kapitel 3	64

4	Die Praxis der elektrochemischen Verfahren.	65
4.1	Beispiele für den Zellenbau in der Praxis.	65
4.1.1	Zelle zur Herstellung von Natriumchlorat.	65
4.1.2	Zelle zur Herstellung von Chlor und Natronlauge über die Alkali-chloridelektrolyse nach dem Membranverfahren.	70
4.1.3	Zelle zur Herstellung von metallischem Aluminium.	77
4.1.4	Zelle des Bleiakkumulators als Beispiel für Energieverbrauch und -erzeugung.	85
4.1.5	Zelle der elektrochemischen Energie-Direktumwandlung („Brennstoffzelle“).	92
4.2	Anorganisch elektrochemische Produktionsverfahren.	101
4.2.1	Erste Haupt- und Nebengruppe.	101
4.2.1.1	Alkalimetalle.	102
4.2.1.2	Kupfer, Silber, Gold.	108
4.2.2	Zweite Haupt- und Nebengruppe.	115
4.2.2.1	Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium.	115
4.2.2.2	Zink, Cadmium und Quecksilber.	124
4.2.3	Dritte Haupt- und Nebengruppe.	134
4.2.3.1	Bor und Aluminium.	134
4.2.3.2	Gallium, Indium und Thallium.	143
4.2.3.3	Dritte Nebengruppe einschließlich der Lanthanoide.	147
4.2.4	Vierte Haupt- und Nebengruppe.	149
4.2.4.1	Zinn.	150
4.2.4.2	Blei.	154
4.2.4.3	Titan.	163
4.2.4.4	Zirkonium und Hafnium.	165
	Fragen und Literatur zu Kapitel 4, 1. Teil.	166
4.2.5	Fünfte Haupt- und Nebengruppe.	168
4.2.5.1	Stickstoff.	168
4.2.5.2	Phosphor.	169
4.2.5.3	Arsen, Antimon und Wismut.	170
4.2.5.4	Vanadin, Niob und Tantal.	172
4.2.6	Sechste Haupt- und Nebengruppe.	176
4.2.6.1	Sauerstoff einschließlich Wasserstoff.	176
4.2.6.2	Schwefel.	197
4.2.6.3	Selen und Tellur.	207
4.2.6.4	Chrom, Molybdän und Wolfram.	208
4.2.7	Siebte Haupt- und Nebengruppe.	212
4.2.7.1	Fluor.	213
4.2.7.2	Chlor und seine Verbindungen, Brom und Iod.	216
4.2.7.3	Mangan und Rhenium.	272
4.2.8	Achte Haupt- und Nebengruppe.	287
4.2.8.1	Eisen, Kobalt und Nickel.	287
4.2.9	Zusammenfassende Übersicht über die anorganisch-elektrochemischen Produktionsverfahren.	298
4.2.10	Wie optimiert man eine Elektrolyse?.	301

VIII *Inhaltsverzeichnis*

4.3	Organisch-elektrochemische Produktionsverfahren.	303
4.3.1	Versuch einer Gliederung der organisch-elektrochemischen Produktionsverfahren.	304
4.3.2	Die Zelle als elektrochemische Reaktionsstufe.	307
4.3.3	Einige Beispiele für technisch durchgestaltete Elektrolyseverfahren ..	314
4.3.3.1	Hydrodimerisation.	314
4.3.3.2	Elektrochemische Synthese von Bleitetraethyl.	318
4.3.3.3	Kolbesynthese.	320
4.3.3.4	Elektrosynthese von Ferrocen.	321
4.3.3.5	Elektrochemische Produktionsverfahren auf dem Pyridingebiet	325
4.3.3.6	Elektrochemische Oxidation von Alkoholen.	328
4.3.3.7	Elektrochemische Trennung von Uran und Plutonium.	329
4.3.3.8	Einige Bemerkungen zur organischen Elektrochemie.	332
—	Fragen und Literatur zu Kapitel 4, 2. Teil.	334
4.4	Elektrochemische Behandlung des Abwassers.	337
4.4.1	Allgemeine Vorbemerkungen.	337
4.4.1.1	Gliederung der elektrochemischen Abwasserbehandlung.	337
4.4.1.2	Bedingungen für die elektrochemische Abwasserbehandlung.	338
4.4.2	Zusammenstellung von Zellen für die elektrochemische Abwasserbehandlung.	340
4.4.2.1	Abscheidung suspendierter Feststoffe.	340
4.4.2.2	Entfernung einzelner Verbindungen oder Elemente.	342
4.4.2.3	Zellen mit hoher Oberflächenentwicklung.	347
4.4.2.4	Abschließende Bemerkungen.	353
4.5	Sonstige elektrochemische Verfahren.	354
4.5.1	Vorbemerkung.	354
4.5.2	Elektrodialyse.	354
4.5.2.1	Allgemeine Bemerkungen.	354
4.5.2.2	Einsatz und Wirkungsweise der Elektrodialyse.	355
4.5.3	Die Elektroosmose.	359
4.5.3.1	Allgemeine Bemerkungen.	359
4.5.3.2	Anwendungen der Elektroosmose.	361
4.5.4	Die Elektrophorese.	362
4.5.4.1	Allgemeine Bemerkungen.	362
4.5.4.2	Elektrophoretische Lackierung (Elektrotauchlackierung).	362
4.5.4.3	Die Elektrochromatographie.	365
4.5.4.4	Elektrochemische Bodenreinigung.	365
4.6	Elektrochemische Metallbearbeitung.	368
4.6.1	Allgemeine Bemerkungen.	368
4.6.2	Praxis der elektrochemischen Metallbearbeitung.	369
4.6.3	Elektrochemisches Schleifen.	373
-	Fragen und Literatur zu Kapitel 4, 3. Teil.	374
5	Galvanotechnische Verfahren	377
5.1	Allgemeine Bemerkungen zur Galvanotechnik.	378
5.2	Die Vorbereitungsarbeiten zur Galvanisation (Galvanostegie).	382
5.2.1	Vorbemerkungen.	382
5.2.2	Maßnahmen zur Erzielung glatter Oberflächen.	382
5.2.3	Elektrolytisches Entfetten.	384

5.2.4	Beizverfahren.	386
5.2.5	Übrige Vorbereitungsarbeiten vor der Metallabscheidung.	387
5.3	Die galvanotechnische Metallabscheidung (Galvanostegie).	388
5.3.1	Galvanotechnik des Nickels.	388
5.3.2	Galvanotechnik des Chroms.	391
5.3.3	Galvanotechnik des Aluminiums.	396
5.4	Galvanostegie und Elektroformung.	402
	Fragen und Literatur zu Kapitel 5.	404
6	Elektrochemische Energieerzeugung und -speicherung.	407
6.1	Akkumulatoren.	411
6.1.1	Nickel/Cadmium- bzw. Nickel/Eisen-Akkumulator („Stahlakkumula- tor“).	414
6.1.2	Natrium-Schwefel-Akkumulator.	425
6.1.2.1	Der Festkörperelektrolyt	426
6.1.2.2	Die Schwefel-Seite.	428
6.1.2.3	Die Natrium-Seite.	429
6.1.2.4	Kenndaten des Natrium-Schwefel-Akkumulators.	430
6.1.3	Andere Akkumulatorformen.	433
6.1.4	Elektrotraktion.	438
6.2	Primärbatterien.	440
6.2.1	Leclanche-Primärbatterie.	442
6.2.1.1	Die Mangandioxid-Kathode.	444
6.2.1.2	Betriebsdaten der Zink-Mangan-Zellen.	445
6.2.2	Andere Primärbatteriearten.	448
6.2.2.1	Quecksilberoxid-Zelle („Mallory-Batterie“).	449
6.2.2.2	Silberoxid-Zink-Zelle.	450
6.2.2.3	Lithium-Schwefeldioxid-Zelle.	451
6.2.2.4	Lithium-Thionylchlorid-Zelle.	451
6.2.2.5	„one-shot“-Zellen.	452
6.3	Brennstoffzellen.	452
6.3.1	Vorbemerkungen.	452
6.3.2	Kurzer historischer Abriß.	452
6.3.3	Technik der Brennstoffzelle.	454
6.3.3.1	Brennstoffzelle des Apolloprojektes.	457
6.3.3.2	Saure Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle.	458
6.3.3.3	Methanolbrennstoffzelle.	459
6.3.3.4	Hydrazinbrennstoffzelle.	461
6.3.3.5	Wasserstoff-Sauerstoff-Hochtemperaturbrennstoffzelle.	462
6.3.3.6	Biochemische Brennstoffzellen.	464
	Fragen und Literatur zu Kapitel 6.	466
7	Korrosion	469
7.1	Allgemeines über die Korrosion.	469
7.1.1	Der kathodische Korrosionsschutz.	472
7.1.1.1	Galvanische Methode (siehe Abb. 7.6).	474

X *Inhaltsverzeichnis*

7.1.1.2	Fremdstromschutzanlagen.	477
7.1.1.3	Der Streustrom als kathodischer Schutz.	480
7.1.2	Der anodische Korrosionsschutz.	480
7.2	Abschließende Bemerkung.	482
-	Fragen und Literatur zu Kapitel 7.	483
8	Die elektrochemische Analyse.	485
8.1	Eine Systematik der elektrochemischen Analytik.	485
8.1.1	Konduktometrische Analyse.	488
8.1.2	Analyse mit Membranelektroden.	490
8.1.3	Polarographie.	494
	Fragen und Literatur zu Kapitel 8.	497
9	Abschließende Bemerkungen.	501
Anhang.		503
	Umrechnung der Einheiten.	504
	Werte der Grundkonstanten.	506
	Spannungsreihen in wäßrigen Lösungen.	507
	Spannungsreihen in verschiedenen Lösungsmitteln.	514
Register.		515