

Versuch 10: Leitfähigkeitsmessung

1. Theoretische Grundlagen:

Die Leitfähigkeit beschreibt den Ladungstransport innerhalb eines Elektrolyten. Das sind Stoffe, die im festen oder flüssigen Zustand Ionen bilden. Als typische Beispiele sind hier z.B. Salze, Säuren oder Basen zu nennen. Sie dissoziieren und setzen dabei Ionen frei, die als Ladungsträger fungieren, wenn ein elektrisches Feld angelegt wird. Sie ermöglichen somit einen elektrischen Strom. Die Leitfähigkeit ist definiert als der

Kehrwert des elektrischen Widerstandes: $L = \frac{1}{R}$. Die Einheit muss also lauten:

$[\Omega^{-1}] \equiv 1[\text{S}]$ Siemens. Sie hängt von mehreren Faktoren ab:

- der Temperatur, da diese maßgeblich die Beweglichkeit der Ladungsträger beeinflusst, z.B. durch die Viskosität des Lösemittels
- der Anzahl der Ladungsträger und somit von der Konzentration des Elektrolyts
- der Größe der Messzelle, da ja der Widerstand R abhängig ist von der Länge l und dem Querschnitt A : $R = r \cdot \frac{l}{A}$ (1), r = spez. Widerstand

Um einen Vergleich der Leitfähigkeiten zu ermöglichen wurde die sog. spezifische Leitfähigkeit k definiert:

$$k = \frac{1}{r} \quad (2).$$

Mit Gleichung (1) erhalten wir:

$$k = L \cdot \frac{l}{A} \quad (3).$$

Sie kann also in einer Einheitsmesszelle mit einem Abstand der Elektroden von 1cm und einer Elektrodenfläche von 1cm² bestimmt werden. k hat somit die Einheit $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$.

Die spez. Leitfähigkeit beschreibt die Leitfähigkeit eines Stoffes bei einer bestimmten Temperatur in einer Einheitszelle. Wenn man nun die Werte auf die Konzentration beziehen möchte, teilt man durch die molare Konzentration und erhält die molare Leitfähigkeit:

$$\Lambda_m = \frac{k}{c} \left[\frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} \right]. \quad (4)$$

Soll dieser Wert nun auch noch auf die Art der entstehenden Ionenladungen bezogen werden, erhält man die Äquivalentleitfähigkeit:

$$\Lambda_{eq} = \frac{k}{n_e \cdot c}. \quad (5)$$

Die Äquivalentzahl n_e beschreibt die pro Elektrolytmolekül freigesetzten positiven oder negativen Ladungen.

Eine weitere wichtige Größe ist die Grenzleitfähigkeit Λ_0 . Sie beschreibt die Leitfähigkeit des Elektrolyten bei „unendlicher“ Verdünnung. D.h. es liegen keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen vor.

Da natürlich nie in „unendlicher“ Verdünnung gearbeitet werden kann, besteht das Problem bei der Berechnung der Leitfähigkeiten im Experiment darin, dass die Ionen in der zu messenden Lösung wechselwirken. Dies geschieht nach dem Prinzip der Debye-Hückel-Theorie: Ein Ion in der Lösung bildet eine entgegengesetzt gepolte Ionenwolke aus, die die Bewegung des Zentrallions durch die Lösung behindert/hemmt. Deswegen wird zur Berechnung der Leitfähigkeit das Kohlrausch-Quadratwurzel Gesetz verwendet:

$$\Lambda_{eq} = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c} \quad (6)$$

k = Kohlrausch Konstante

Dieses gilt jedoch nur für starke Elektrolyte, da diese vollständig dissoziieren. Im Falle eines schwachen Elektrolyts muss die Leitfähigkeit natürlich vom Dissoziationsgrad α abhängen, da eine Verdopplung der Konzentration in diesem Fall natürlich keine Verdopplung der Ladungsträger bedeutet.

Diesen Zusammenhang beschreibt das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz:

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}, \text{ mit } \alpha = \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_0}. \quad (7)$$

Für sehr schwache Elektrolyte ($\alpha \rightarrow 0$) lautet es vereinfacht:

$$\sqrt{K_c} = \alpha \sqrt{c}, \quad K_c = \text{Dissoziationskonstante}. \quad (8)$$

Somit ist es uns möglich einen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Dissoziation eines Elektrolyten herzustellen.

Ob ein Elektrolyt stark oder schwach ist hängt nicht nur vom Stoff selbst, sondern auch vom verwendeten Lösemittel ab.

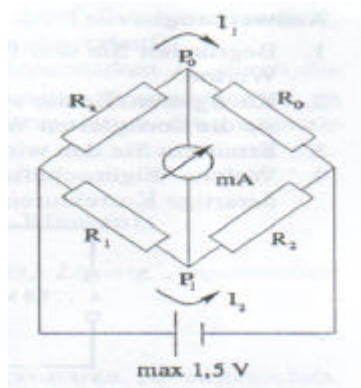
Da unsere verwendete Messzelle keine Einheitsmesszelle ist, müssen wir eine sog. Zellkonstante C verwenden. Sie ermöglicht uns die Berechnung der spez. Leitfähigkeit unserer Lösung:

$$k = \frac{C}{R}. \quad (9)$$

Da die Messzelle allerdings altert muss sie zuvor geeicht werden. Dies geschieht mit Hilfe einer Lösung deren spez. Leitfähigkeit k bekannt ist:

$$C = k \cdot R \quad (10)$$

Da bei den Messungen neben dem Konduktometer eine Wheatstone'sche Brückenschaltung verwendet wird, soll hier kurz die Funktionsweise so einer Brücke beschrieben werden. Es wird eine Schaltung aufgebaut in der zwei Widerstände bekannter Größe, ein regelbarer und der Widerstand unserer Lösung folgendermaßen verschaltet werden:



Elektrischer Strom fließt immer den Weg des geringsten Widerstandes. D.h. wenn die beiden bekannten Widerstände R_0 und R_2 gleich groß sind und der regelbare Widerstand R_1 identisch mit dem unbekanntem Widerstand R_x unserer Lösung, dann wird der Strom um das Amperemeter (in unserem Fall wird ein Oszilloskop verwendet) herum fließen und man wird keinen Strom mehr messen. Die Größe des unbekanntem Widerstandes kann man nun also direkt an R_1 ablesen.

2. Versuchsdurchführungen:

Geräte:

CASSY-Leitfähigkeitsbox, Frequenzgenerator, Oszilloskop, Leitfähigkeitsmesszelle, Bürette, Messkolben, Erlenmeyerkolben, Thermometer, Trichter, Magnetrührer, Magnetrührstab

Chemikalien:

0,01M KCL, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , HCL, KOH, NH_4NO_3 , CH_3COOH

2.1 Bestimmung der Zellkonstanten und Eichung der Leitfähigkeitsmesszelle

2.1.1 Durchführung:

Zur Eichung der Messzelle verwenden wir eine 0,01M KCL Lösung. Diese wurde durch Verdünnen hergestellt, da die vorhandene Lösung fast ein Jahr alt war. Die spez. Leitfähigkeit der Lösung bei der aktuellen Temperatur von 23°C wurde Tabellendaten entnommen und so wurde die Zellkonstante nach Gleichung (10) berechnet. Der Widerstand der Lösung wurde mit Hilfe der Wheatstone'schen Brücke bestimmt. Dieser Wert wurde dann im Programm CASSY Lab entsprechend korrigiert.

2.1.2 Messergebnisse und Auswertung:

Der durch die Wheatstone'sche Brücke gemessene Widerstand beträgt 643Ω . Den Wert für k erhalten aus den Tabellendaten im Labor bei 23°C . Mit Gleichung (10) erhalten wir dann:

$$k = \frac{C}{R}$$

$$\Rightarrow C = k \cdot R \Rightarrow 0,001359 \frac{\text{S}}{\text{cm}} \cdot 643 \Omega = 0,874 \text{cm}^{-1}$$

Diese Zellkonstante entspricht ungefähr dem aufgedruckten Wert von:

$$C = 0,835 \text{cm}^{-1}$$

2.2 Messung der Leitfähigkeiten von 0,01M Lösungen

2.2.1 Durchführung:

Nun werden 0,01M Lösungen von KCl, Ba(NO₃)₂, CaCl₂, KOH, NH₄NO₃ und HCL gemessen. Diese mussten wiederum durch Verdünnung hergestellt werden. Die Messungen erfolgen ebenfalls mit Hilfe der Wheatstone'schen Brücke und mit der Cassy-Leitfähigkeitsbox.

2.2.2 Messergebnisse und Auswertung:

a) Messungen mit der Wheatstone'schen Brücke:

Zur Berechnung verwenden wir die ermittelte Zellkonstante von

$C = 0,874 \text{ cm}^{-1}$ und die Konzentration $c = 0,01$.

Rechnung am Beispiel 0,01M KCL:

$$k = \frac{C}{R_{\text{exp}}} = \frac{0,874 \text{ cm}^{-1}}{643 \Omega} = 1,359 \cdot 10^{-3} \frac{\text{S}}{\text{cm}} \equiv 1,359 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$$

Die Äquivalentzahl für KCl beträgt 1, da pro Molekül eine positive bzw. negative Ladung freigesetzt wird.

Mit Gleichung (5) erhalten wir:

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{k}{n_e \cdot c} = \frac{1,359 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}}{1 \cdot 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = \frac{1,359 \frac{\text{mS}}{\text{cm}} \cdot 1000 \text{ cm}^3}{1 \cdot 0,01 \text{ mol}} = 135,9 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

Stoff	$R_{\text{exp}} [\Omega]$	$k \left[\frac{\text{mS}}{\text{cm}} \right]$	n_e	$\Lambda_{\text{eq}} \left[\frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} \right]$	$\Lambda_{\text{eq}}^{\text{lit}} \left[\frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} \right]$ ¹	Abweichung vom Lit.wert
KCL	643	1,359	1	135,9	141,2	3,75%
Ba(NO ₃) ₂	405	2,158	2	107,9	---	---
CaCl ₂	403	2,169	2	108,45	120,3	9,85%
KOH	393	2,224	1	222,4	228	2,46%
NH ₄ NO ₃	630	1,387	1	138,7	---	---
HCL	229	3,817	1	381,7	411,8	7,31%

b) Messungen mit dem Konduktometer:

Da mit dem Konduktometer direkt die spez. Leitfähigkeit k_{exp} gemessen wurde,

kann nun sofort Λ_{eq} berechnet werden.

Beispielrechnung: siehe vorherige Messung.

Stoff	$k_{\text{exp}} \left[\frac{\text{mS}}{\text{cm}} \right]$	n_e	$\Lambda_{\text{eq}} \left[\frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} \right]$	$\Lambda_{\text{eq}}^{\text{lit}} \left[\frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} \right]$ ¹	Abweichung vom Lit.wert
KCL	1,357	1	135,7	141,2	3,9%
Ba(NO ₃) ₂	2,147	2	107,35	---	
CaCl ₂	2,198	2	109,9	120,3	8,65%
KOH	2,213	1	221,3	228	2,94%
NH ₄ NO ₃	1,326	1	132,6	---	
HCL	3,813	1	381,3	411,8 ¹	7,41%

¹ CRC Handbook of Chemistry and Physics 83RD Edition 2002-2003, S.5-94ff

Man erkennt, dass die gemessenen Elektrolyte in drei Gruppen unterteilt werden können:

„starke“² 1-1 wertige Elektrolyte: HCl und KOH

Diese Elektrolyte besitzen die sog. Extraleitfähigkeit. Das bedeutet, dass bei Protonen der Ladungstransport durch eine „Elektronenweitergabe“ und bei Hydroxylionen durch ein „Umklappen“ der Bindungen zwischen dem jeweiligen Ion und einem Wassermolekül zustande kommt. Dies wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bewerkstelligt. Dadurch wird ein schneller Transport der Ladungen ermöglicht, als auf herkömmlichem Wege. Die Ionen müssen also nun nicht mehr selbst durch die Lösung wandern und es resultieren somit deutlich höhere Leitfähigkeiten.

„schwache“² 1-1 wertige Elektrolyte: KCl und NH_4NO_3

Bei diesen Elektrolyten ist die Leitfähigkeit aufgrund der fehlenden Extraleitfähigkeit geringer als bei der ersten Gruppe. Es werden auch Hydrathüllen gebildet, aber da sie nur 1-1 wertig sind, fallen die Wechselwirkungen mit benachbarten Ionen geringer aus als bei der dritten Gruppe. Es resultieren also „mittlere“ Leitfähigkeiten.

„schwache“² 2-1 wertige Elektrolyte: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und CaCl_2

Diese Elektrolyte besitzen die schlechteste Leitfähigkeit, da sie aufgrund ihrer höheren Ladung zum einen eine größere Hydrathülle bilden und zudem noch mehr interionale Wechselwirkungen auftreten (vgl. Debye-Hückel-Theorie).

2.2.3 Fehlerbetrachtung:

Unsere Messwerte weichen zwischen 3% und 10% von den Literaturwerten ab. Sie sind also recht genau. Die entstandenen Abweichungen sind zum einen auf die Tabellendaten zurückzuführen, da sie bei 298K tabelliert sind, wir jedoch bei nur 296K gemessen haben. Zum anderen sind natürlich geringe Fehler im Ansetzen der 0,01M Lösungen, sowie im Versuchsaufbau selbst begründet.

So war das Messen des Widerstandes mit Hilfe der Wheatstone'schen Brücke (Ablesen am Oszilloskop) in einigen Fällen recht schwierig und es ist ein wenig überraschend, dass unsere Ergebnisse dennoch so genau den Literaturwerten entsprechen.

Leider war es uns nicht möglich Literaturwerte für $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und NH_4NO_3 zu finden. Wir bitten dies zu entschuldigen. Es ist allerdings zu erwarten, dass die Abweichungen unserer Werte auch in diesen Fällen nur gering sein werden.

2.3 Leitfähigkeitsmessung einer starken Elektrolyten

2.3.1 Durchführung:

Es werden mittels Verdünnung folgende Konzentrationen einer $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Lösung hergestellt: 0,01M, 0,005M, 0,001M und 0,0005M.

Diese Konzentrationen werden nun, beginnend bei der geringsten, mit dem Konduktometer gemessen.

² Der verwendete Begriff starker bzw. schwacher Elektrolyt ist nicht wirklich zutreffend, da die verwendeten Elektrolyte alle vollständig (in Wasser) dissoziieren. Es handelt sich also nach der klassischen Vorstellung bei allen Spezies um starke Elektrolyte.

2.3.2 Messergebnisse und Auswertung:

Da bei diesem Versuch sehr kleine Konzentrationen und somit Leitfähigkeiten gemessen werden sollen, spielt hierbei die spez. Eigenleitfähigkeit des Reinstwassers eine Rolle. Obwohl sie nur sehr klein ist, kann sie nun nicht mehr vernachlässigt werden. Deshalb korrigieren wir unsere gemessenen spez. Leitfähigkeiten vor dem weiterrechnen.

Die spez. Leitfähigkeit des Reinstwassers beträgt: $k_{\text{Wasser}} = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ mS}$

Die Äquivalentzahl des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ist: $n_e = 2$

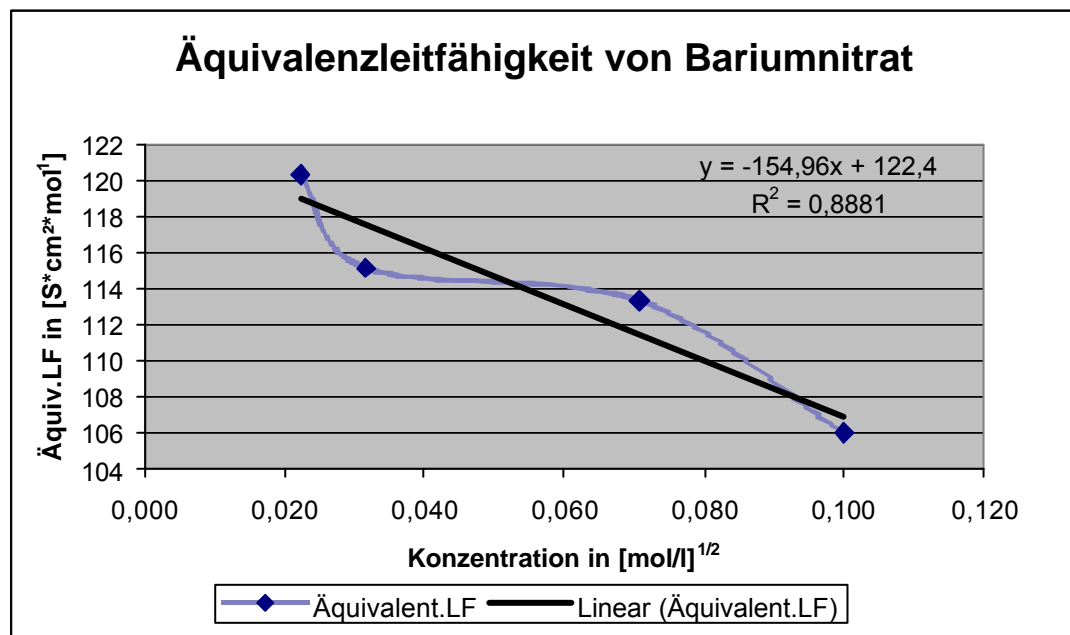
Die Zellkonstante ist: $C = 0,874 \text{ cm}^{-1}$

Beispielrechnung für 0,01M:

$$\Lambda_{eq}^{korr} = \frac{k_{exp}^{korr}}{n_e \cdot c} = \frac{2,1203 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}}{2 \cdot 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = \frac{2,1203 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 1000 \text{ cm}^3}{2 \cdot 0,01 \text{ mol}} = 106,015 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

$c \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$	$k_{exp} \left[\frac{\text{mS}}{\text{cm}} \right]$	$k_{exp}^{korr} \left[\frac{\text{mS}}{\text{cm}} \right]$	$\Lambda_{eq}^{korr} \left[\frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} \right]$
0,0005	0,128	0,1203	120,3
0,001	0,238	0,2303	115,15
0,005	1,141	1,1333	113,33
0,01	2,128	2,1203	106,015

Die berechnete Äquivalentleitfähigkeit wird nun gegen \sqrt{c} aufgetragen:



Aus diesem Graphen können wir nun die Kohlrausch Konstante und die Grenzleitfähigkeit von Bariumnitrat bestimmen.

Es gilt das Kohlrausch-Quadratwurzel Gesetz (6):

$$\Lambda_{eq} = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c}$$

$$\Rightarrow \Lambda_{eq} = -k \cdot \sqrt{c} + \Lambda_0$$

Man kann also nun k direkt als Steigung der Geraden ablesen. Sie beträgt bei unserer

Messung: $k = 154,96 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol} \cdot \sqrt{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}}$

Die Grenzleitfähigkeit ergibt sich aus dem Y-Achsenabschnitt und beträgt bei unserer Messung: $\Lambda_0 = 122,4 \frac{S \cdot cm^2}{mol}$

Der Literaturwert für Bariumnitrat beträgt: $\Lambda_0 = 135,06 \frac{S \cdot cm^2}{mol}$. Diesen Wert erhält man durch Addition der Ionengrenzleitfähigkeiten³. Unser Wert weicht also um 9,37% vom Literaturwert ab.

2.3.3 Fehlerbetrachtung:

Die Abweichung unseres Wertes vom Literaturwert ist größtenteils auf die ungenauen Messwerte zurückzuführen. Wie man aus dem Graphen erkennen kann, entspricht die berechnete Ausgleichsgerade nur bedingt unseren Messwerten. Vor allem der zweite Messpunkt fällt auf. Die Prüfung auf einen Ausreißer nach Nalimov verlief allerdings negativ. Wenn man die ersten beiden Messungen allerdings vernachlässigt, erhält man als Grenzleitfähigkeit $\Lambda_0 \approx 130 \frac{S \cdot cm^2}{mol}$.

Alles in allem ist ein Fehler von knapp 10% bei unseren Versuchsbedingungen allerdings wohl noch akzeptabel.

2.4 Leitfähigkeitsmessung eines schwachen Elektrolyten

2.4.1 Durchführung:

Es werden mittels Verdünnung folgende Konzentrationen einer CH_3COOH Lösung hergestellt: 0,01M, 0,005M, 0,001M und 0,0005M.

Diese Konzentrationen werden nun, beginnend bei der geringsten, mit dem Konduktometer gemessen.

2.4.2 Messergebnisse:

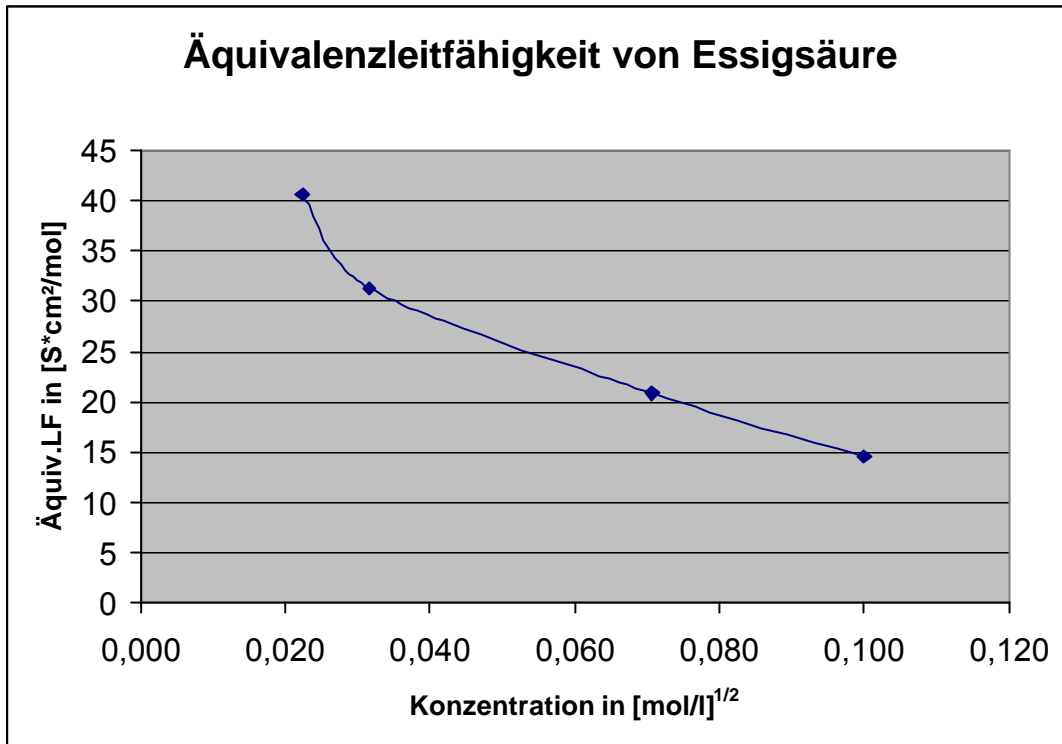
Da auch hier mit geringen Konzentrationen gearbeitet wird, muss ebenfalls der Eigenleitwert des Wassers berücksichtigt werden (vgl. Versuch 2.3).

Aus den gemessenen spez. Leitfähigkeiten werden wiederum die Äquivalent LF berechnet (Beispielrechnung siehe V2.3)

$c \left[\frac{mol}{l} \right]$	$k_{exp} \left[\frac{mS}{cm} \right]$	$k_{exp}^{korr} \left[\frac{mS}{cm} \right]$	n_e	$\Lambda_{eq}^{korr} \left[\frac{S \cdot cm^2}{mol} \right]$
0,0005	0,028	0,0203	1	40,6
0,001	0,039	0,0313	1	31,3
0,005	0,112	0,1043	1	20,86
0,01	0,153	0,1453	1	14,53

Die berechnete Äquivalentleitfähigkeit wird nun gegen \sqrt{c} aufgetragen:

³ Quelle: Atkins: Physikalische Chemie, dritte Auflage. S.1059 Tab. 24.4



Wie man erkennt resultiert bei der Essigsäure keine lineare Beziehung sondern eine Hyperbel.

Dies ist dadurch zu begründen, dass es sich um einen schwachen Elektrolyten handelt, der nicht vollständig dissoziiert. Die Leitfähigkeit hängt vom Dissoziationsgrad ab und lässt sich durch das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz (7) beschreiben.

Die Grenzleitfähigkeit der Essigsäure ergibt sich wieder aus der Additivität der Ionengrenzleitfähigkeiten: $\Lambda_0 = 390,7 \frac{S \cdot cm^2}{mol}$ ⁴. In diesem Fall kann man sie nicht durch den Y-Achsenabschnitt ablesen, da es sich bei dem Graphen um eine Hyperbel handelt, die asymptotisch gegen die Y-Achse und X-Achse verläuft.

Aus den zuvor berechneten Äquivalentleitfähigkeiten werden nun die Dissoziationsgrade und -konstanten berechnet:

Beispielrechnung für 0,01M:

Zur Berechnung des Dissoziationsgrades verwendet man folgende Gleichung:

$$a = \frac{\Lambda_{eq}^{korr}}{\Lambda_0} = \frac{14,53 \frac{S \cdot cm^2}{mol}}{390,7 \frac{S \cdot cm^2}{mol}} = 0,037$$

Die Dissoziationskonstante erhält man durch Verwendung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes (7):

⁴ Wedler, G: 4. Auflage völlig überarbeitete u. erw. Auflage - Weinheim: Wiley-VCH

$$Kc = \frac{a^2 c}{(1-a)} = \frac{0,037^2 \cdot 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1-0,037} = 1,422 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Konzentration $c \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$	$\Lambda_{eq}^{korr} \left[\frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} \right]$	$\Lambda_{eq}^{lit} \left[\frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} \right]^5$	$a = \frac{\Lambda_{eq}^{korr}}{\Lambda_0}$	$Kc_{exp} \text{ in } \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$	$Kc_{Lit} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]^5$	Abweichung in %
0,0005	40,6	57,4	0,104	$6,036 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	65,5
0,001	31,3	48,13	0,080	$6,957 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	60,7
0,005	20,86	20,96	0,053	$1,483 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	17,61
0,01	14,53	14,37	0,037	$1,422 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	21

2.4.3 Fehlerbetrachtung und Auswertung:

Man erkennt aus unseren Messungen, dass bei diesem Versuch schon ein kleiner Messfehler der LF zu einer recht großen Abweichung bei den Dissoziationskonstanten führt. So erhöht sich der Fehler bei einer Konzentration 0,005M von 0,48% auf 17,61%. Dies erklärt auch die große Abweichung von 60,7% bei der 0,001M Lösung. Der bei dieser Messung gemachte Fehler ist also in Wirklichkeit bei weitem nicht so groß.

Ein weiterer Grund für die Abweichung ist wiederum die Temperatur. Alle gefundenen Literaturwerte waren wieder auf 298K bezogen.

2.5 Konduktometrische Titration einer 0,1M HCL Lösung

2.5.1 Durchführung:

Es werden 10ml 0,1M HCl vorgelegt und mit Wasser verdünnt bis die Messzelle vollständig bedeckt ist. Anschließend wird mit 0,1M KOH titriert. Die Titrationskurve wird in 0,5ml Schritten durch Cassy Lab aufgenommen.

2.5.2 Messergebnisse und Auswertung:

Siehe Titrationskurve im Anhang 1

⁵ Hamann, C.H.; Vielstich, Wolf: Elektrochemie Wiley-VCH Verlag (1998)