

Manfred Rost

**Elektronik in der Elektrochemie**

## Weitere empfehlenswerte Titel



*Elektronik für Informatiker*  
*Von den Grundlagen bis zur Mikrocontroller-Applikation*  
Manfred Rost Sandro Wefel, 2. Auflage, 2021  
ISBN 978-3-11-060882-3, e-ISBN 978-3-11-060906-6



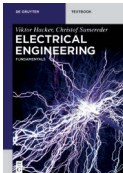
*Grundgebiete der Elektrotechnik*  
Ludwig Brabetz, Christian Koppe, Oliver Haas  
Begründet von: Horst Clausert und Gunther Wiesemann  
*Band 1 Gleichstromnetze, Operationsverstärkerschaltungen, elektrische und magnetische Felder*, 2022



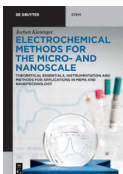
ISBN 978-3-11-063154-8, e-ISBN 978-3-11-063158-6  
*Band 2 Wechselströme, Drehstrom, Leitungen, Anwendungen der Fourier-, der Laplace- und der Z-Transformation*, 2023  
ISBN 978-3-11-063160-9, e-ISBN 978-3-11-063164-7  
Zu beiden Bänden ist jeweils ein passendes Arbeitsbuch erhältlich.



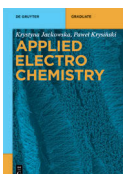
*Physikalische Chemie Kapiere*  
*Thermodynamik, Kinetik, Elektrochemie*  
Sebastian Seiffert, Wolfgang Schärtl, 2021  
ISBN 978-3-11-069826-8, e-ISBN 978-3-11-071322-0



*Electrical Engineering*  
*Fundamentals*  
Viktor Hacker, Christof Sumereder, 2020  
ISBN 978-3-11-052102-3, e-ISBN 978-3-11-052111-5



*Electrochemical Methods for the Micro- and Nanoscale*  
*Theoretical Essentials, Instrumentation and Methods for Applications in MEMS and Nanotechnology*  
Jochen Kieninger, 2022  
ISBN 978-3-11-064974-1, e-ISBN 978-3-11-064975-8



*Applied Electrochemistry*  
Krystyna Jackowska, Paweł Krysiński, 2020  
ISBN 978-3-11-060077-3, e-ISBN 978-3-11-060083-4

Manfred Rost

# Elektronik in der Elektrochemie

---

Entwicklung und Beziehungen zweier Wissensgebiete

**DE GRUYTER**  
OLDENBOURG

## **Authors**

Dr. Manfred Rost  
Am Fischerhaus 1  
04159 Leipzig  
labortechnik.rost@t-online.de

ISBN 978-3-11-076723-0  
e-ISBN (PDF) 978-3-11-076725-4  
e-ISBN (EPUB) 978-3-11-076727-8

**Library of Congress Control Number: 2023945154**

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2023 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston  
Coverabbildung: Gettyimages / BlackJack3D  
Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

[www.degruyter.com](http://www.degruyter.com)

# Vorwort

Gegenstand des vorliegenden Buches ist das Zusammenwirken elektronischer Schaltungen und elektrochemischer Systeme. Dabei werden die Wurzeln und die historische Entwicklung dieses Zusammenwirkens beleuchtet sowie aktuelle elektronische Lösungen für elektrochemische Aufgaben diskutiert. Dem Buch liegen langjährige Erfahrungen des Autors in der Elektronikentwicklung für elektrochemische Messsysteme und universitäre Lehrerfahrungen zugrunde.

Das Buch wendet sich gleichermaßen an Studenten der Elektronik und der Elektrochemie sowie an Wissenschaftler und Ingenieure, die auf diesem Gebiet tätig sind, aber auch an historisch Interessierte.

Für die Bereitstellung von Bildmaterial bzw. Sensormustern danke ich folgenden Institutionen und Personen

- Deutsches Museum für Galvanotechnik e.V., Leipzig
- elaxon GmbH, Aachen
- Innovative Sensor Technology IST AG, Ebnat-Kappel (Schweiz)
- Nachrichtentechnische Sammlung am Institut für Nachrichtentechnik der RWTH Aachen
- Saralon GmbH, Chemnitz
- SensLab GmbH, Leipzig
- TU Dresden, Physikalische Gerätesammlung
- VDE-Bezirksverein Leipzig/Halle e.V., Markkleeberg
- Herrn Roland Hamburger, Hanau (Museum „Alte Messgeräte“)
- Herrn Werner Neumann, München (Diabetesmuseum München)

Ich danke allen ehemaligen Kollegen, die mit eigenen Arbeiten, hilfreichen und kritischen Diskussionen oder auf andere Weise zum Gelingen des Buches beigetragen haben.

Einige Grafiken konnte ich mit Einverständnis von Herrn Dr. Sandro Wefel, Institut für Informatik an der MLU Halle, aus den gemeinsam verfassten Lehrbüchern verwenden.

Für das Korrekturlesen und viele Hinweise danke ich Herrn Hans-Thomas Schmidt, München. Dem Verlag danke ich dafür, dass er das Erscheinen des Buches ermöglicht hat und meinen Wünschen weitgehend entgegen gekommen ist.

Ganz besonders danke ich meiner Ehefrau, die viel Verständnis aufgebracht und mich, solange sie konnte, nach Kräften unterstützt hat, aber die Fertigstellung des Buches leider nicht mehr erleben durfte.

Manfred Rost

Leipzig, im Sommer 2023



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>V</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Ein Blick in die Geschichte</b>	<b>3</b>
2.1. Statische Elektrizität . . . . .	3
2.2. Vorstufen und Anfänge der Elektrochemie . . . . .	4
2.2.1. Galvani und Volta . . . . .	4
2.2.2. Die Elektrolyse . . . . .	5
2.2.3. Historische elektrochemische Vorrichtungen und Geräte . . . . .	6
2.2.4. Elektrochemische Stromquellen . . . . .	11
2.3. Elektrotechnik und Beginn der Elektronikentwicklung . . . . .	14
2.3.1. Elektrotechnische Lösungen . . . . .	14
2.3.2. Elektronenröhren – die ersten Verstärker-Bauelemente . . . . .	15
2.3.3. Halbleiterbauelemente . . . . .	18
2.3.4. Integrierte Schaltkreise . . . . .	19
2.4. Zur Entwicklung der Begriffssysteme und Fachsprachen . . . . .	19
2.5. Zusammenfassung und Einordnung . . . . .	21
<b>3. Grundlagen</b>	<b>23</b>
3.1. Elektrizitätslehre und elektrotechnische Grundlagen . . . . .	23
3.1.1. Elektrische Ladung . . . . .	23
3.1.2. Das elektrische Feld . . . . .	24
3.1.3. Elektrisches Potential und elektrische Spannung . . . . .	25
3.1.4. Elektrizität und Atombau . . . . .	26
3.1.5. Elektrische Ladung und elektrischer Strom . . . . .	28
3.1.6. Klassifikation der Stoffe nach ihrer Leitfähigkeit . . . . .	28
3.1.7. Bewegung freier Ladungsträger . . . . .	29
3.1.8. Elektronenemission und Kontaktspannung . . . . .	30
3.1.9. Influenz und Polarisierung . . . . .	31
3.1.10. Darstellung von Stromkreisen . . . . .	31
3.1.11. Das Ohmsche Gesetz und ohmsche Widerstände . . . . .	33
3.1.12. Kirchhoffsche Regeln . . . . .	34
3.1.13. Kondensatoren – Energiespeicher im Gleichstromkreis . . . . .	36
3.1.14. Induktivitäten . . . . .	40
3.1.15. Wechselstromkreis . . . . .	40
3.1.16. Widerstände im Wechselstromkreis . . . . .	42

3.1.17.	Leistung im Wechselstromkreis . . . . .	46
3.1.18.	Konzept der Ersatzschaltung . . . . .	47
3.1.19.	Strom- und Spannungsmessungen . . . . .	48
3.1.20.	Leitungen . . . . .	49
3.2.	Ausgewählte Aspekte und Prinzipien der Elektronik . . . . .	50
3.2.1.	Begriffe, Anforderungen und Abgrenzung . . . . .	50
3.2.2.	Darstellung und Abstraktionen elektronischer Schaltungen . . . . .	52
3.2.3.	Filter . . . . .	54
3.2.4.	Brückenschaltungen zur Widerstands- bzw. Impedanzmessung . . . . .	57
3.2.5.	Dioden und Gleichrichter . . . . .	58
3.2.6.	Verstärker . . . . .	58
3.2.7.	Aktive Verstärkerbauelemente . . . . .	60
3.2.8.	Rückkopplung . . . . .	62
3.2.9.	Operationsverstärker . . . . .	63
3.2.10.	Lineare Operationsverstärker-Grundsaltungen . . . . .	65
3.2.11.	Nichtlineare Operationsverstärker-Grundsaltungen . . . . .	68
3.2.12.	Unipolare Betriebsspannung und Übersteuerung . . . . .	70
3.2.13.	Digitale Signale – A/D- und D/A-Wandler . . . . .	70
3.2.14.	Anmerkungen zur Stromversorgung . . . . .	71
3.3.	Einführung in elektrochemische Fragestellungen . . . . .	75
3.3.1.	Vorbemerkungen und Begriffe . . . . .	75
3.3.2.	Elektrolytische Dissoziation . . . . .	76
3.3.3.	Elektrische Leitung in Flüssigkeiten . . . . .	78
3.3.4.	Phasengrenze und Halbzelle . . . . .	81
3.3.5.	Die elektrochemische Zelle . . . . .	84
3.3.6.	Zellen im Gleichgewicht und bei Stromfluss . . . . .	86
3.3.7.	Galvanische Elemente . . . . .	88
3.3.8.	Elektrolyse und Faradaysche Gesetze . . . . .	90
<b>4.</b>	<b>Elektrochemische Messmethoden, Elektroden und analoge Elektronik</b>	<b>93</b>
4.1.	Elektrochemische Messmethoden – ein Überblick . . . . .	93
4.2.	Potentiometrische Messungen . . . . .	96
4.2.1.	Messprinzip . . . . .	96
4.2.2.	Referenzelektroden . . . . .	97
4.2.3.	Ionensensitive Elektroden . . . . .	98
4.2.4.	Hochohmige Verstärker für potentiometrische Messungen . . . . .	102
4.3.	Voltammetrische Verfahren . . . . .	103
4.3.1.	Messprinzip . . . . .	103
4.3.2.	Inerte Elektroden . . . . .	104
4.3.3.	Polarographie . . . . .	105
4.3.4.	Messzelle mit zwei Elektroden . . . . .	106
4.3.5.	Messzelle mit drei Elektroden und einfacher Beschaltung . . . . .	106
4.3.6.	Prozesskontrolle mit elektronischem Regler – Potentiostat . . . . .	108
4.3.7.	Impedanzspektroskopie . . . . .	110
4.3.8.	Coulometrie . . . . .	112



4.3.9.	Potentiostat – Regelkreis und elektronische Komponenten . . . . .	112
4.4.	Elektrische Leitfähigkeit – Konduktometrie . . . . .	117
4.4.1.	Messprinzip . . . . .	117
4.4.2.	Elektronikkomponenten für Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	119
4.4.3.	Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	121
4.5.	Elektrochemisches Rauschen . . . . .	122
4.6.	Messtechnische Hilfs- und Prüfmittel . . . . .	123
4.7.	Zur Anwendung elektrochemischer Messverfahren . . . . .	124
<b>5.</b>	<b>Elektrochemische Sensoren und ihre Primärelektronik</b>	<b>127</b>
5.1.	Vorbemerkungen . . . . .	127
5.1.1.	Sensortechnologien . . . . .	127
5.1.2.	Primärelektronik und Signalverarbeitung . . . . .	129
5.2.	Ausgewählte Konzepte elektrochemischer Sensoren . . . . .	129
5.2.1.	Potentiometrische Sensoren . . . . .	129
5.2.2.	Planare Leitfähigkeitssensoren . . . . .	132
5.2.3.	Planare amperometrische Sensoren . . . . .	133
5.2.4.	Mehrfachnutzung von Elektroden . . . . .	134
5.3.	Handmessgeräte . . . . .	136
5.4.	Hilfsfunktionen für die Messung mit amperometrischen Biosensoren . . . . .	138
5.4.1.	Sensorerkennung . . . . .	138
5.4.2.	Messung der Temperatur . . . . .	140
5.4.3.	Sensorzustand, Befüllung der Messkammer und Messbeginn . . . . .	140
5.4.4.	Kontrolle des Ablaufs einer Messung . . . . .	141
5.5.	Analog-Front-End-Schaltkreise . . . . .	141
5.5.1.	Einchip-Biosensormessgerät mit MSP430-Derivat . . . . .	142
5.5.2.	Ausgewählte Analog-Front-End-Schaltkreise . . . . .	144
5.5.3.	ADuCM3xx – „Precision Analog Microcontroller“ mit verschiedenen Interfaces . . . . .	145
5.6.	Steuerung und Datenpräsentation . . . . .	147
<b>6.</b>	<b>Stromversorgung mit elektrochemischen Stromquellen</b>	<b>149</b>
6.1.	Elektrochemische Stromquellen . . . . .	149
6.1.1.	Primärzellen (Batterien) . . . . .	150
6.1.2.	Sekundärzellen (Akkumulatoren) . . . . .	153
6.1.3.	Brennstoffzellen . . . . .	159
6.1.4.	Elektrische Charakterisierung elektrochemischer Stromquellen . . . . .	161
6.2.	Einsatz elektrochemischer Stromquellen . . . . .	163
6.2.1.	Primärzellen und elektronische Lasten . . . . .	163
6.2.2.	Einsatz von Sekundärzellen . . . . .	165
6.2.3.	Zum Einsatz von Brennstoffzellen . . . . .	166
6.3.	Batterie oder Akku – Überlegungen zur Auswahl bei Geräteentwicklungen . . . . .	168
6.4.	Elektronische Funktionsgruppen . . . . .	169
6.4.1.	Bereitstellung konstanter Betriebsspannungen . . . . .	169
6.4.2.	Umsetzung von Gleichstrom in Wechselstrom – Wechselrichter . . . . .	171
6.4.3.	Laden von Akkumulatoren . . . . .	172

6.4.4.	Akkusicherheit und Batteriemanagementsysteme . . . . .	176
<b>7.</b>	<b>Elektronische Bauelemente mit Elektrolytbeteiligung</b>	<b>179</b>
7.1.	Bauelemente-relevante Grenzflächeneffekte . . . . .	179
7.1.1.	Sperrschichtbildung an Ventilmetalen . . . . .	179
7.1.2.	Der elektrochrome Effekt . . . . .	180
7.2.	Funktionsprinzip elektrolytischer Gleichrichter . . . . .	181
7.3.	Elektrochemische Kondensatoren . . . . .	182
7.3.1.	Elektrolytkondensatoren . . . . .	182
7.3.2.	Doppelschichtkondensatoren (SuperCap) . . . . .	186
7.4.	Elektrochrome Anzeigeelemente . . . . .	187
7.5.	ECRAM – ein elektrochemischer Datenspeicher . . . . .	188
7.6.	Gedruckte Elektronik mit elektrochemischen Komponenten . . . . .	190
7.7.	Zum Konzept elektrochemischer Aktoren . . . . .	191
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>193</b>
A.1.	Formelzeichen und Symbole . . . . .	193
A.2.	Naturkonstanten . . . . .	196
A.3.	Die elektrochemische Spannungsreihe . . . . .	197
A.4.	Elektrochemische Messungen ohne Elektronik – ein Rückblick . . . . .	199
A.4.1.	Messtechnische Bedingungen, Geräte und Verfahren . . . . .	199
A.4.2.	Die ursprünglich elektrochemische und die aktuelle Definition des Ampere . . . . .	200
A.4.3.	Normalelemente . . . . .	200
A.4.4.	Poggendorfsche Kompensationsmethode . . . . .	201
A.4.5.	Leitfähigkeitsmessung mit Wechselstrom-Brückenschaltung . . . . .	202
A.4.6.	Elektronik verändert die elektrochemische Messtechnik . . . . .	203
A.5.	Zur Stromversorgung elektrochemischer Anlagen . . . . .	205
A.5.1.	Stromversorgung ohne Elektronik . . . . .	205
A.5.2.	Gesteuerte Hochstrom-Gleichrichter und -Schaltnetzteile . . . . .	206
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>208</b>
	<b>Stichwortverzeichnis</b>	<b>222</b>

# 1. Einleitung

Elektrochemie und Elektronik sind zwei verschiedene Gebiete von Wissenschaft und Technik mit gemeinsamen Wurzeln, einem Stück gemeinsamer Geschichte und mit hoher wirtschaftlicher Bedeutung.

Historisch betrachtet ist die Elektrochemie die ältere der beiden Wissenschaften und sie ist lange ohne Elektronik ausgekommen. Wesentliche elektrochemische Erkenntnisse und Ergebnisse wurden mit Mitteln der Elektrizitätslehre und der chemischen Thermodynamik gewonnen.

Die Elektrochemie als Wissenschaftsgebiet grenzt an verschiedene naturwissenschaftliche, medizinische und technische Disziplinen. Sie stellt Werkzeuge und Methoden für die analytische Chemie und für chemisch-technologische Prozesse bereit und liefert die Grundlagen für Quellen und Speicher elektrischer Energie. Sie nutzt heute dafür unterschiedlichste, an die jeweilige Aufgabe angepasste elektronische Systeme und oft auch eine an das jeweilige Problem angepasste Software.

Die Elektronik ist ein technischer Ableger der Elektrizitätslehre und der Halbleiterphysik; sie hat sich in unterschiedlichsten Bereichen der Technik etabliert und unter dem Aspekt der Anwendung diverse Spezialrichtungen herausgebildet. Als Beispiele seien die Medizinelektronik, die KFZ-Elektronik und die Informationselektronik genannt. Eine Spezialrichtung „*Chemie-Elektronik*“ ist nicht bekannt und „*Elektrochemie*“ ist etwas ganz anderes und hat mit Elektronik zunächst nichts zu tun. Jedoch fußen einige Arten elektronischer Bauelemente auf elektrochemischen Effekten und Prozessen, wie z.B. der Elektrolytkondensator. Und natürlich sind elektrochemische Stromquellen für viele Elektronikanwendungen unverzichtbar.

Längst werden in zahllosen Gerätschaften, Anlagen und Systemen elektrochemische und elektronische Komponenten nebeneinander und miteinander genutzt. Als Folge dieses Zusammenwirkens entstehen Berührungspunkte und Nahtstellen zwischen elektrochemischen und elektronischen Komponenten. An diesen Schnittstellen sind Erfordernisse, Regeln und Gesetzmäßigkeiten aus beiden Bereichen zu bedenken und zu berücksichtigen. Das gilt sowohl für die Entwicklung wie auch für den Betrieb solcher Systeme.

## Zielstellung, Abgrenzung und Inhalt des Buches

Dieses Buch beschäftigt sich mit den eben erwähnten Schnittstellen zwischen elektrochemischen System und Elektronik. Wir betrachten u.a.

- die Ankopplung elektrochemischer Messsysteme an eine Messelektronik,
- elektrochemische Stromquellen und Speicher sowie deren elektronische Peripherie,
- die Nutzung elektrochemischer Effekte in elektronischen Bauelementen und

- die Versorgung elektrochemischer Systeme und Prozesse mit elektrischer Energie.

Aus diesem Ansatz ergibt sich folgende Gliederung des Inhaltes:

Wir beginnen in Kapitel 2 mit einem Blick in die Geschichte beider Gebiete und betrachten die wechselseitige Nutzung von Erkenntnissen und Gerätschaften.

In Kapitel 3 sind einige Grundlagen aus der Physik (Elektrizitätslehre), aus der Elektronik und aus der Elektrochemie zusammengestellt, worauf die weitere Darstellung aufbaut.

Mit elektrochemischen Messverfahren können für ionenleitende Substanzen Fragestellungen der analytischen Chemie beantwortet werden. Solche Messverfahren und dazugehörige Messschaltungen betrachten wir in Kapitel 4.

Elektrochemische Sensoren erlauben es, mittels elektrischer Messungen Aussagen über Eigenschaften bzw. Zusammensetzung von Flüssigkeiten und Gasen zu gewinnen. In Kapitel 5 beschreiben wir solche Sensoren und ihre Funktion, beschränken uns aber auf Sensoren für Flüssigkeiten.

Batterien und Akkumulatoren als elektrochemische Quellen bzw. Speicher elektrischer Energie dienen der Energieversorgung zahlloser Geräte und Fahrzeuge; wir betrachten Batterien und Akkumulatoren und insbesondere notwendige elektronische Komponenten in Kapitel 6.

Einige Arten elektronischer Bauelemente fußen auf elektrochemischen Effekten und Prozessen; solche Effekte und Bauelemente sind Gegenstand von Kapitel 7.

Um den Text flüssig lesbar zu halten, wurden einige Verzeichnisse, Tabellen und ausgewählte Sachfragen in den Anhang verlagert. Ein umfangreiches Literaturverzeichnis und ein Sachregister runden die Darstellung ab.

Mit der Stoffauswahl aus Elektronik und Elektrochemie richtet sich das Buch sowohl an Studenten der Elektrotechnik/Elektronik als auch der physikalischen Chemie/Elektrochemie. Es wendet sich zugleich an Betreiber elektrochemischer Systeme und Entwickler, die mit der Auswahl oder Dimensionierung geeigneter Elektronikkomponenten befasst sind. Das Buch verdeutlicht wechselseitige Zusammenhänge, ersetzt aber kein Lehrbuch des jeweiligen Gebietes.

Vorausgesetzt werden physikalische, chemische und mathematische Kenntnisse, wie sie an Gymnasien gelehrt werden.

## 2. Ein Blick in die Geschichte

Den Anfängen von Elektrochemie und Elektrotechnik gingen zahlreiche physikalische Experimente und Erkenntnisse zur statischen Elektrizität voraus, während die jüngere Elektronik aus der Elektrotechnik sowie physikalischen Untersuchungen zur Stromleitung im Vakuum und deren technischer Nutzung Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts hervorging. Diese zeitliche Ordnung ist Anlass, zuerst einige Erkenntnisse aus dem Bereich der statischen Elektrizität zu rekapitulieren, um dann die Anfänge von Elektrochemie und danach jene der Elektronik zu beleuchten.

Vorab ist zu vermerken, dass Begriffe und Symbole, mit denen wir heute die beobachteten elektrischen oder elektrochemischen Vorgänge beschreiben, zu Beginn der Entwicklung der jeweiligen Wissenschaft noch nicht existierten, denn das für eine Disziplin spezifische Begriffssystem bildet sich erst nach und nach im Laufe der Zeit heraus (siehe Kapitel 2.4).

### 2.1. Statische Elektrizität

Lange bevor an Elektrochemie oder Elektronik zu denken war, beginnt die Geschichte der Elektrizität mit der Beobachtung, dass an einem trockenen Tuch geriebener Bernstein bestimmte, sehr leichte Stoffe anzieht. Die erste Beschreibung dieses Phänomens an Bernstein, welches wir heute **Reibungselektrizität** nennen, wird Thales von Milet<sup>1</sup> zugeschrieben [Hop84]. Erst Jahrhunderte später, nämlich im 17. und 18. Jahrhundert, wird die Reibungselektrizität experimentell weiter untersucht. Diese Experimente sind mit den Namen Otto von Guericke<sup>2</sup>, William Gilbert<sup>3</sup> und anderen Naturforschern verbunden. In dieser Zeit wurden für elektrische Experimente wichtige Gerätschaften erfunden. Solche Gerätschaften waren [Joh86]

- die Elektrysiermaschine, das ist ein Generator, der über Reibungselektrizität so hohe Gleichspannungen erzeugt, dass elektrische Funken überschlagen können,
- die Leidener Flasche, das ist eine Anordnung zur Ladungsspeicherung (Zylinderkondensator, erfunden 1745) und
- das Versorium, das ist ein Instrument mit einer frei beweglichen Nadel, welche auf elektrische Ladungen reagiert, also ein einfaches Elektrometer (um 1600 nach W. Gilbert).

---

<sup>1</sup> Thales von Milet, ionischer Philosoph, Mathematiker und Geometer, 624–548 v. Chr.

<sup>2</sup> Otto von Guericke, deutscher Naturphilosoph und Physiker, 1602–1686 [Ges21]

<sup>3</sup> William Gilbert, englischer Arzt und Physiker, 1544–1603

All diese Vorrichtungen entstanden aus wissenschaftlichem Interesse und zum Zwecke des Experimentierens, ohne dass handwerkliche oder gar industrielle Anwendungen dahinter standen; sie dienten vielfach auch öffentlichen Demonstrationen.

Die Reibungselektrizität bot keine Möglichkeit, dauerhaft einen konstanten Strom für weiterführende elektrische Experimente zu liefern.

## 2.2. Vorstufen und Anfänge der Elektrochemie

Die Chemie etablierte sich im Verlaufe des 17. und 18. Jahrhunderts als Wissenschaft; zu dieser Zeit kannte man bereits viele Metalle, beispielsweise Gold, Silber, Kupfer, Eisen und Zink. Auch etliche Nichtmetalle (z.B. Schwefel, Phosphor) und Gase („Luft“, Sauerstoff) waren bekannt, ebenso verschiedene Säuren und Laugen und als Vorstufe wissenschaftlicher Experimentiertechniken hatte sich eine „Probierkunst“ entwickelt [Wey18].

Eigentlicher Ausgangspunkt der Elektrochemie waren Experimente und zufällige Beobachtungen Galvanis<sup>1</sup>, auf denen Volta<sup>2</sup> aufbaute.

### 2.2.1. Galvani und Volta

**Galvani und die „Tierische Elektrizität“** Es war schon bekannt, dass die von einer Leidener Flasche und von einem Zitterrochen ausgehenden Schläge sehr ähnlich sind, als Galvani 1780 eher zufällig beobachtete, dass Froschschenkelpräparate in Zuckungen geraten, wenn an einer benachbart aufgestellten Elektrisiermaschine Funken überschlagen. Später fand Galvani auch, dass es der Elektrisiermaschine nicht bedurfte, sondern dass die Froschschenkelpräparate auch in Zuckungen geraten, wenn bestimmte Bereiche der Präparate, Nervenenden, mit zwei verschiedenen, aber verbundenen Metallen berührt werden. Galvani schrieb dies einer „tierischen Elektrizität“ zu, die er glaubte, entdeckt zu haben.

Heute würde man Galvanis Experimente und Beobachtungen wohl der experimentellen Elektrophysiologie zuordnen.

**Die Voltasche Säule** Die Erfindung und Herstellung der ersten chemischen Spannungsquellen verdanken wir Volta [Vol00]. Aufbauend auf Galvanis Beobachtungen entdeckte Volta, dass zwischen zwei verschiedenen Metallen, die in eine Elektrolytlösung tauchen, eine Spannung besteht. Volta verwendete Kupferplatten und Zinkplatten mit einer elektrolytgetränkten Zwischenlage als einzelne Zelle (Voltaelement). Er erkannte auch, dass man solche Zellen miteinander verbinden kann, um den Effekt zu vervielfachen, und fand so die Anordnung, die wir heute Reihenschaltung nennen. Er entwickelte 1799 aufbauend auf diesen Beobachtungen und Untersuchungen einen Vorläufer unserer heutigen Batterien, die nach ihm benannte Voltasche Säule, in der im Wechsel Kupfer- und Zinkplatten mit einer Zwischenlage aus elektrolytgetränktem Leder gestapelt waren. Ein Modell solch einer Anordnung zeigt die Abb. 2.1.

<sup>1</sup> Luigi Galvani, italienischer Arzt und Physiker, 1737–1798

<sup>2</sup> Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Graf von Volta, italienischer Physiker, 1745–1827



**Abb. 2.1.:** Modell einer voltaschen Säule  
(Bildquelle: Museums für Galvanotechnik, Leipzig)

Mit weiterentwickelten elektrochemischen Stromquellen gelang es, zeitlich stabile Ströme fließen zu lassen. Das war eine wesentliche Voraussetzung für die meisten Experimente und Untersuchungen im Zusammenhang mit der Elektrizität und dem Elektromagnetismus. In Kapitel 6 gehen wir auf verschiedene Arten elektrochemischer Stromquellen ein.

### 2.2.2. Die Elektrolyse

Die Verfügbarkeit elektrochemischer Stromquellen war eine Voraussetzung für die Entdeckung der Zersetzung des Wassers bei Stromdurchgang, der Elektrolyse. Schon 1800, also kurz nach Bekanntwerden der voltaschen Säule, entdeckten Nicholson<sup>1</sup> und Carlisle<sup>2</sup> diesen Prozess. Etwas später experimentierte W. Cruickshank<sup>3</sup> mit verschiedenen Kombinationen von Metallen und Salzlösungen und entdeckte dabei die Metallabscheidung auf einem der eintauchenden Metalle.

Davy<sup>4</sup> gelang es, mittels Elektrolyse geschmolzener Salze, u.a. erstmals die Elemente Natrium, Kalium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium darzustellen.

<sup>1</sup> William Nicholson, englischer Chemiker, 1753–1815

<sup>2</sup> Sir Anthony Carlisle, englischer Chirurg, 1768–1840

<sup>3</sup> William Cruickshank, schottischer Arzt und Chemiker, 1740 oder 1750–1810 oder 1811 [wik21]

<sup>4</sup> Humphry Davy, englischer Chemiker, 1778–1829

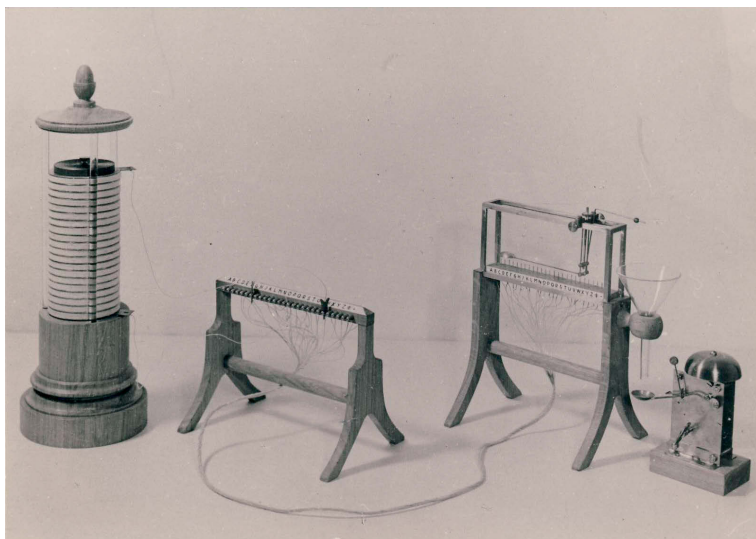
Faraday<sup>1</sup> untersuchte die bei der Elektrolyse ablaufenden Prozesse quantitativ und fand die nach ihm benannten Gesetze (siehe dazu Kapitel 3.3.8).

### 2.2.3. Historische elektrochemische Vorrichtungen und Geräte

In diesem Kapitel betrachten wir im historischen Kontext einige Vorrichtungen und Geräte, deren Funktion auf elektrochemischen Prozessen beruhte. Die entsprechenden elektrochemischen Zusammenhänge erläutern wir später in den jeweils angegebenen Kapiteln.

#### Elektrochemischer Telegraph nach Soemmerring

Eine schnelle Nachrichtenübermittlung über größere Distanzen war von alters her für das Militär von Interesse. Während die ersten Telegraphen der Neuzeit eine mechanisch-optische Signalübertragung mit beweglichen Zeigern verwendeten, wurde auch über die Nutzung der Elektrizität zur Signalübertragung nachgedacht. Soemmerring<sup>2</sup> schlug 1809 ein elektrochemisches Konzept vor [Asc95].



**Abb. 2.2.:** Modell eines elektrochemischen Telegraphen nach Soemmerring (1809),  
(Bildquelle: Nachrichtentechnische Sammlung am Institut für  
Nachrichtentechnik der RWTH Aachen)

<sup>1</sup> Michael Faraday 1791–1867, englischer Chemiker und Physiker, Mitglied der Royal Society

<sup>2</sup> Samuel Thomas Soemmerring, 1755–1830, deutscher Anatom, der auch auf Gebieten der Physik und Chemie arbeitete



Soemmerring erfand und entwickelte einen Telegraphen, der die Zersetzung von Wasser zur Anzeige elektrisch übertragener Signale nutzte (siehe Abb. 2.2). Er beschreibt die Einzelheiten seiner Entwicklung in [Soe09]. Danach verwendete er 35 goldene Spitzen oder Stifte (diese „Stifte“ nennen wir heute Elektroden), die 25 deutsche Buchstaben und zehn Ziffern symbolisierten. Diese Goldelektroden waren nebeneinander in ein flächenhaftes, aufrecht stehendes Glasgefäß eingebaut, so dass bei Stromfluss lokal die Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Die unterschiedlich starke Gasentwicklung an Plus- und Minuspol erlaubte es, zwei Zeichen gleichzeitig zu übertragen. Alle Goldelektroden waren mit isolierten Kupferdrähten verbunden und über die Distanz konnte eine „elektrische Säule“, also eine Batterie, mit den Elektroden verbunden werden.

Aus heutiger Sicht könnte man die beschriebene empfängerseitige Anordnung als „elektrochemische Display-Zeile“ bezeichnen.

## Coulometer und ihre Anwendung

Coulometer sind Gerätschaften, die die durch eine elektrolytische Zelle fließende Ladungsmenge messen und es gestatten, über die Faradayschen Gesetze (Kapitel 3.3.8) umgesetzte Stoffmengen zu bestimmen. In den Anfängen dienten sie jedoch auch der Definition des Ampere.

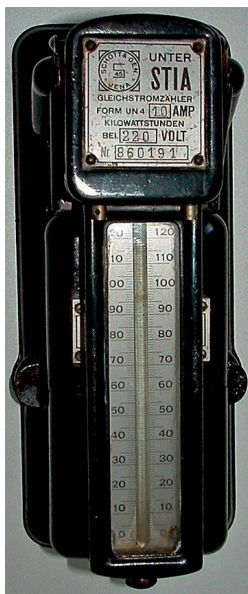
**Frühe Ampere-Definition** Erste Definitionen der physikalischen Grundgröße Ampere erfolgten auf coulometrischem, also elektrochemischem Wege. Zuerst wurden Knallgas- und später Silbercoulometer benutzt. Einzelheiten sind im Anhang A.4.2 dargestellt.

**Elektrolytische Zähler** Elektrolytische Zähler waren Coulometer, die in Gleichstromnetzen der Messung der an Stromkunden gelieferten elektrischen Energie dienen. Dieser Zählertyp geht zurück auf eine Erfindung von T.A. Edison<sup>1</sup> aus dem Jahre 1881.

Eine spezielle Ausführung war der sog. Stiazähler (Abb. 2.3, Hersteller Schott & Gen., Jena). Ein Stiazähler besteht aus einem abgeschlossenen Elektrolysegefäß mit einer Quecksilberanode und einer Kohlekatode. Im Elektrolysegefäß trennt ein Diaphragma Katodenraum und Anodenraum. Der Elektrolyt enthält ein gelöstes Quecksilbersalz (Quecksilberjodid), welches bei Stromfluss an der Katode zu metallischem Quecksilber reduziert wird. Das Gefäß ist so gestaltet, dass sich das Quecksilber im Katodenraum in einem kalibrierten Messrohr sammelt. Am Messrohr ist eine Skala so angebracht, dass der Energieverbrauch direkt abgelesen werden kann. Nach Ablesen des Zählers kann durch Zurückkippen des Quecksilbers in den Anodenraum der Zähler wieder auf Null gestellt werden. Solche Zähler wurden mit einem Shunt betrieben, so dass nur ein Strom von 20 mA bei Nennlast direkt durch den Zähler floss [Kru30].

---

<sup>1</sup> Thomas Alva Edison, 1847–1931, US-amerikanischer Elektroingenieur und Erfinder



**Abb. 2.3.:** Elektrolytzähler (Bildquelle: Elektrotechnische Sammlung, VDE Bezirksverband Halle/Leipzig)

### Versuche zur elektrochemischen Schallaufzeichnung

Nachdem T.A.Edison 1877 das Prinzip der mechanischen Schallaufzeichnung, den Phonographen, erfunden hatte, und wenig später auch das Prinzip der magnetischen Schallaufzeichnung gefunden wurde (Idee: Smith, realisiert: Poulsen<sup>1</sup> 1898), schlussfolgerte Nernst<sup>2</sup> „Offenbar kann man allgemein jeden Vorgang, der zu einer dauernden, der betreffenden Wirkung proportionalen oder annähernd proportionalen Veränderung Veranlassung gibt, als phonographisches Prinzip verwenden; ...“ [NL01].

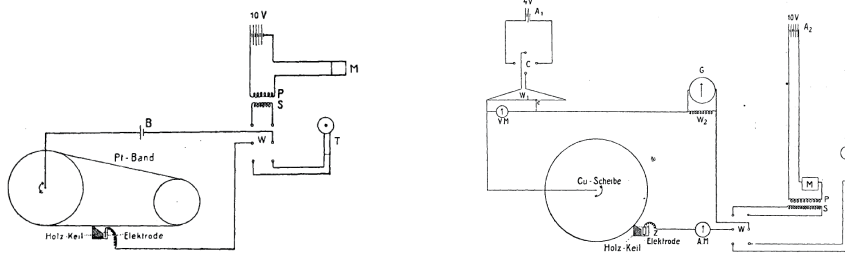
In diesem Sinne stellten Nernst und von Lieben<sup>3</sup> Versuche zu einer elektrochemischen Schallaufzeichnung an [NL01, Lie01]. Die Abb. 2.4 zeigt zwei Skizzen von Versuchsanordnungen für einen sogenannten „elektrochemischen Phonographen“ aus den Originalarbeiten von 1901. Analog zur magnetischen Schallaufzeichnung bei ferromagnetischen Werkstoffen, beabsichtigten Nernst und von Lieben eine dauerhafte Veränderung der Oberfläche eines Trägermaterials (Aufzeichnung) auf elektrochemischem Wege herbeizuführen und in der gleichen Anordnung auch wieder auszulesen (Wiedergabe).

Sie verwendeten einen mit einem Elektrolyt getränkten Holzkeil, den sie über ein endloses Platinband (Abb. 2.4a) bzw. über eine Kupferscheibe (Abb. 2.4b) gleiten ließen, wobei Platinband bzw. Kupferscheibe und der mit Elektrolyt getränkte Holzkeil Teil eines Gleichstromkreises

<sup>1</sup> Valdemar Poulsen, 1869–1942, dänischer Physiker, Ingenieur und Erfinder

<sup>2</sup> Walther Hermann Nernst, deutscher Physiker und Chemiker, 1864–1941, Nobelpreis für Chemie 1920

<sup>3</sup> Robert von Lieben, österreichischer Physiker, 1878–1913



a) experimentelle Anordnung nach Nernst [NL01]

b) experimentelle Anordnung nach v. Lieben [Lie01]

**Abb. 2.4.:** Versuchsanordnungen zur elektrochemischen Schallaufzeichnung nach Nernst und von Lieben (1901)

waren. Als Elektrolyte wurden Kupfersulfatlösung sowie saure und alkalische Lösungen erprobt. Bei der Aufzeichnung wurde der Gleichstrom mit einem Mikrofonsignal moduliert. Zur Wiedergabe diente ein Kopfhörer, der direkt in den Gleichstromkreis mit einstellbarer Gleichspannung geschaltet war. Nernst und von Lieben berichten einerseits über gewisse Erfolge und auch über Schwierigkeiten. Schließlich wurde die Idee verworfen und nicht weiter verfolgt.

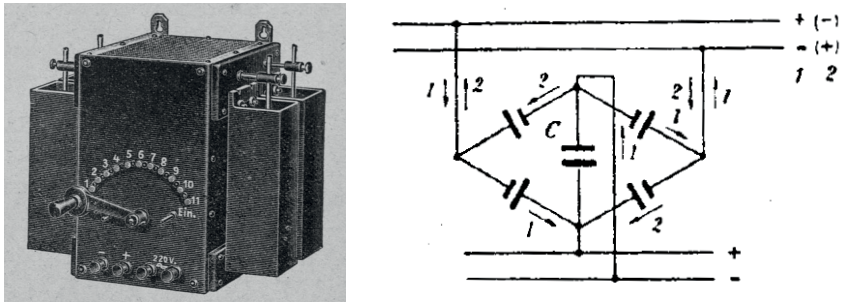
### Elektrochemische Gleichrichter und Dioden

Nachdem im Jahre 1890 das erste Wechselstrom-Kraftwerk in Deutschland in Betrieb gegangen war [Sch84], setzten sich Wechselstromnetze im ersten Viertel des 20. Jahrhunderts durch. Damit ergab sich die Aufgabe, überall dort, wo Gleichstrom erforderlich war, diesen aus dem Wechselstromnetz bereitzustellen, beispielsweise für elektrochemische und elektronische Experimente sowie später auch für Radioempfänger.

**Gleichrichter** Zunächst gab es keine elektronischen Gleichrichter wie Gleichrichterröhren oder Halbleitergleichrichter. Deshalb wurden andere Wege beschritten, nämlich die Gleichstrombereitstellung [GG21]

- mit Umformern (Wechselstrommotor-Gleichstromgenerator-Kopplung),
- mit Schaltern, welche mit der Netzfrequenz synchron schalteten (störanfällig) sowie
- auf elektrochemischem Weg mit Elektrolyt-Gleichrichtern.

Ein Elektrolyt-Gleichrichter bestand beispielsweise aus einer stabförmigen Aluminiumelektrode und einer Eisen- oder Stahlelektrode. Letztere konnte als Gefäß ausgebildet sein und enthielt dann den Elektrolyt. Als Elektrolyte werden wässrige Ammoniumkarbonatlösung, Schwefelsäure und auch kohlensaures Natron (Natriumkarbonat) genannt. Für eine Gleichrichterzelle in einer solchen Anordnungen betrug die zulässige Spannung 30 V und wegen des geringeren Elektrolytwiderstandes wurde eine erhöhte Arbeitstemperatur (40 °C) empfohlen [Jus26].



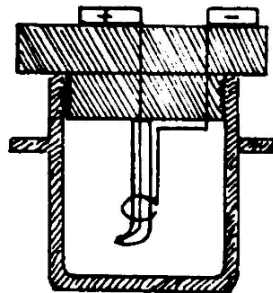
**Abb. 2.5.:** Phy-We-Gleichrichter aus [Jus26] (1926):

links: Transformator mit vier außenliegende elektrolytischen Gleichrichterzellen  
rechts: Darstellung der Brückenschaltung mit vier elektrolytischen Zellen

Um beide Halbwellen des Wechselstromes zu nutzen, wurde eine Brückenschaltung verwendet (Abb. 2.5).

Die Funktion solch einer Elektrolyt-Gleichrichterzelle betrachten wir in Kapitel 7.2, denn es gibt einige Gemeinsamkeiten mit modernen elektronischen Bauelementen, deren Funktion auf Ventilmetallen beruht, wie z.B. bei Elektrolytkondensatoren (Kapitel 7.3.1).

**Elektrolytische Diode als Signalgleichrichter** Als sich Ende des 19. Jahrhunderts die Funktechnik zu entwickeln begann, standen weder Röhren- noch Kristalldetektoren zur Demodulation modulierter Hochfrequenzsignale zur Verfügung. Zuerst setzte man sogenannte Kohärer<sup>1</sup> zur Demodulation hochfrequenter Funksignale ein, die jedoch störanfällig waren.



**Abb. 2.6.:** Schloemilch-Zelle, schematisch  
(Abb. aus [ZH08])

Ein nächster Schritt war der Einsatz einer elektrolytischen Diode, des Schloemilch-Detektors. Der Schloemilch-Detektor, auch Elektrolytdetektor genannt, bestand aus einem Gefäß mit ver-

<sup>1</sup> Röhren mit Metallspänen und zwei Anschlüssen

dünnter Schwefelsäure, in welche ein dickerer Platindraht (Durchmesser 0,5 mm) und eine dünne Platinspitze (eingeschmolzener Pt-Draht, Durchmesser 0,001 mm) eintauchten. Das System wurde mit einer solchen Vorspannung betrieben, dass sich das Wasser zersetzte und Gasblasen an der Platinspitze aufstiegen (Pluspol der Batterie an der Platinspitze) [Die13]. Der optimale Arbeitspunkt des Signalgleichrichters wurde experimentell mit der Vorspannung eingestellt.

### Wehnelt-Unterbrecher

Die früher übliche Hochspannungserzeugung mit Funkeninduktoren erforderte selbsttätig arbeitende Unterbrecher, wie den magnetisch arbeitenden Wagnerschen Hammer. Die Unterbrecherkontakte müssen den Strom durch eine Induktivität schalten und verschleifen dabei wegen des beim Abschalten entstehenden Lichtbogens.

Hier schuf Wehnelt<sup>1</sup> mit dem nach ihm benannten Unterbrecher Abhilfe. Der Wehnelt-Unterbrecher besteht aus einem Glasgefäß mit verdünnter Schwefelsäure, in die zwei Elektroden eintauchen, eine Bleiplatte und eine Platinspitze. Bei Anschluss an Gleichspannung und ausreichendem Strom entstehen an der Platinspitze Gasblasen, die periodisch den Strom unterbrechen („elektrolytischer Unterbrecher“). Der Wehnelt-Unterbrecher diente auch zur Erzeugung von HF-Schwingungen; dies wurde in [Nil17] ausführlich untersucht.

## 2.2.4. Elektrochemische Stromquellen

**Batterien** Nach der Voltaschen Säule wurden diverse weitere Batterievarianten erfunden und zur technischen Reife entwickelt, die mit anderen Elektrodenmaterialien und anderen Elektrolyten arbeiteten, so 1836 das Zink-Kupfer-Element nach Daniell<sup>2</sup> und 1841 das Zink-Kohle-Element nach Bunsen<sup>3</sup>.

Batterien waren die ersten Quellen elektrischer Energie, die längere Zeit einen elektrischen Strom bei etwa konstanter Spannung liefern konnten. Damit waren sie eine Voraussetzung für zahlreiche physikalische, elektrochemische und technische Experimente, solange städtische Stromnetze noch nicht existierten bzw. kein Anschluss an ein solches Netz bestand.

Batterien wurden und werden oft direkt an bestimmte Versorgungsaufgaben angepasst hergestellt. Ein Beispiel dafür war die Entwicklung von Anodenbatterien für Reiseempfänger (Kofferradios) mit Elektronenröhren. Anodenbatterien hatten eine Nennspannung zwischen etwa 70–100 V und wurden bis in die 1960er Jahre hergestellt.

Entwicklungsziele für Anodenbatterien waren Anfang der 1950er Jahre leichtere, platzsparende und quaderförmige Bauformen. Die Abb. 2.7 zeigt solch eine Batterie, wie sie um 1951 gebaut wurden. Dieser Batterietyp bestand aus 76 gleichartigen in Reihe geschalteten Luftsauerstoff-Zellen mit Manganchlorid-Lösung als Elektrolyt [ano51]. Als Umhüllung diente leichter bedruckter Karton. Laut Aufdruck hatten diese Batterien eine Nennspannung von 100 V und lieferten einen Nennstrom von 15 mA. Die Abmessungen betragen 100 mm x 100 mm x 40 mm und die Masse 520 g.

<sup>1</sup> nach Arthur Rudolph Berthold Wehnelt, 1871–1944, Deutscher Physiker

<sup>2</sup> John Frederic Daniell, britischer Physikochemiker, 1790–1845

<sup>3</sup> Robert Wilhelm Bunsen, deutscher Chemiker, 1811–1899



**Abb. 2.7.:** Anoden-Batterie, das rechte Teilbild zeigt die in Serie geschalteten Einzelzellen (Bildquelle: Sammlung des Autors)

**Akkumulatoren** Die erste wiederaufladbare elektrochemische Zelle wurde von Ritter<sup>1</sup> erfunden und als „Rittersche Säule“ bekannt. Sinstedens<sup>2</sup> baute 1854 den ersten Bleiakкумуляtor. Zur breiten Anwendung gelangten Akkumulatoren, nachdem Stromnetze und Ladevorrichtungen zur Wiederaufladung der Akkumulatoren verfügbar waren [JE94].



**Abb. 2.8.:** Bleiakкумуляtor (20 Zellen) und Motoren eines Elektrokarrens (Baujahr 1960), (Bildquelle: VDE Halle-Leipzig, Elektrotechnische Sammlung, Aufn. des Autors)

Akkumulatoren wurden bald auch als Energiequelle in elektrisch angetriebenen Booten, Straßenfahrzeugen (erstes Elektroauto mit einer Reichweite 20 km H.O.Tudor1887 [JE94]) und Schienenfahrzeugen, wie Akkumulatortriebwagen und Rangierlokomotiven, eingesetzt. Seit

<sup>1</sup> Johann Wilhelm Ritter, deutscher Physiker, 1776–1810

<sup>2</sup> Wilhelm Josef Sinstedens, deutscher Mediziner und Physiker, 1803–1891

dem I. Weltkrieg verfügten U-Boote (Atom-U-Boote ausgenommen) über einen dieselektrischen Antrieb. Bei Tauchfahrt nutzen sie Akkumulatoren als Energiequelle für ihre elektrischen Antriebsmotoren, während bei Überwasser- oder Schnorchelfahrt die Akkumulatoren von einem Dieselmotor aufgeladen werden. Verbreitet waren auch sog. Elektrokarren als Transportfahrzeuge; die Abb.2.8 zeigt als Beispiel den Batteriesatz einer sog. „Eidechse“.

Der Bedarf an Akkumulatoren schlug sich bald in der Gründung entsprechender Herstellerfirmen und Aktiengesellschaften nieder. Eine dieser Firmen war die Accumulatoren-Fabrik Aktiengesellschaft Berlin-Hagen<sup>3</sup> (Abb. 2.9), aus welcher später die Varta AG hervorging.



**Abb. 2.9.:** Aktie der Accumulatoren-Fabrik Berlin-Hagen (1941)  
(Bildquelle: Sammlung des Autors)

**Normalelemente** Eine besondere Art von Batterien waren die Normalelemente, wie das Clark-Element oder das jüngere Weston-Element. Normalelemente dienten nicht der Lieferung elektrischer Energie, sondern ihre Aufgabe war die Bereitstellung einer konstanten Spannung von etwa 1 V über sehr lange Zeit bei geringstem Temperaturkoeffizienten [Fro78]. Sie dienten der Bewahrung der Spannungseinheit und als Referenz für Messungen mit der Kompensationsmethode (siehe Kapitel A.4.4). Dementsprechend wurden diese Elemente sorgfältig in ein Holzgehäuse eingebaut und mit Korrekturtabellen versehen, wie die Abb. 2.10 zeigt.

<sup>3</sup> Randnotiz: In [Rol14] findet man Angaben zum durchschnittlichen Lohn, der in der Accumulatoren-Fabrik Aktiengesellschaft Berlin-Hagen (Vorläufer der Varta AG) gezahlt wurde. Danach betrug 1912 der Tageslohn 5,46 Mark und der Jahreslohn 1665 Mark.



**Abb. 2.10.:** Internationales Weston-Element im Holzgehäuse mit Korrekturtabelle im Deckel  
(Bildquelle: TU Dresden, Physikalische Gerätesammlung)

## 2.3. Elektrotechnik und Beginn der Elektronikentwicklung

### 2.3.1. Elektrotechnische Lösungen

Der Elektronik vorausgegangen waren zahlreiche Erfindungen und Entwicklungen, die man der Elektrotechnik zurechnet, wie z.B. elektrische Generatoren und Motoren, Relais und Schalter, Steckverbinder sowie feste und veränderliche Widerstände und Kondensatoren verschiedener Bauart.