

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
1. EINLEITUNG	7
1.1. Problemstellung	7
1.2. Literaturübersicht	9
2. THEORETISCHE ANSÄTZE	12
2.1. Das Reaktionsvolumen reversibler Zellreaktionen	12
2.2. Das Reaktionsvolumen reversibler Elektrodenreaktionen	15
2.3. Das Aktivierungsvolumen von Elektrodenreaktionen	16
2.3.1. Allgemeines	16
2.3.2. Das Aktivierungsvolumen bei geschwindigkeitsbestimmender Durchtrittsreaktion	18
2.3.3. Das Aktivierungsvolumen und Reaktionsvolumen bei geschwindigkeitsbestimmender Adsorptions-Desorptions-Reaktion	24
3. EXPERIMENTELLES	28
3.1. Aufbau der Meßapparatur	28
3.1.1. Druckerzeugung und Druckmessung	28
3.1.2. Autoklav	29
3.1.3. Temperaturmessung	31
3.1.4. Meßzelle	32
3.1.5. Elektroden	35
3.1.6. Elektrische Meßanordnung	35
3.2. Versuchsdurchführung	38
4. MESSERGEBNISSE	41
4.1. Vorversuche	41
4.1.1. Die Druckabhängigkeit der Korrosion von passivem Eisen	41
4.1.2. Die Druckabhängigkeit der Oxydation von Wasserstoff an inaktivem Platin	42
4.2. Das partielle Molvolumen und die partielle molale Kompressibilität des Wasserstoffs in Elektrolytlösungen	45
4.2.1. In reinen Salzsäurelösungen	45
4.2.2. In gemischten Salzsäure/Natriumchloridlösungen	63

	Seite
4.3. Aktivierungsvolumina der Wasserstoffabscheidung	70
4.3.1. An Kupfer in 0.5 m Schwefelsäure	70
4.3.2. An Kupfer in Perchloratlösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration	78
4.3.3. An Gold und Silber in Perchloratlösungen	81
4.3.4. An Silber in alkalischen Lösungen und in salzsäurehaltigen Lösungen	85
5. DISKUSSION	89
5.1. Partielle Molvolumina und das Reaktionsvolumen der Wasserstoffelektrode	89
5.1.1. Das partielle Molvolumen des gelösten Wasserstoffs	89
5.1.2. Das partielle Molvolumen des Protons in Elektrolytlösungen	91
5.1.3. Das partielle Molvolumen des Elektrons im Metall	98
5.1.4. Das Reaktionsvolumen der Wasserstoffelektrode	99
5.2. Das Aktivierungsvolumen und der Mechanismus der Wasserstoffabscheidung	100
6. ZUSAMMENFASSUNG	107
7. LISTE DER HÄUFIG VERWENDETEN SYMBOLE	108
8. LITERATURVERZEICHNIS	112