

nicht-thermodynamischen Methoden experimentell ermitteln.

Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion wurde am Beispiel der Wasserstoffabscheidung untersucht. Dieses Beispiel wurde gewählt, da die Kinetik der Wasserstoffabscheidung gut bekannt ist. Über die auftretenden Reaktionsmechanismen gibt es detaillierte Vorstellungen. Das wahre Aktivierungsvolumen der Wasserstoffabscheidung wurde in Abhängigkeit von der Art des Elektrodenmetalls und der Zusammensetzung der Elektrolytlösung bestimmt. Es wurde berücksichtigt, daß die Reaktion über mehrere konsekutive Schritte abläuft, die unterschiedliche Beiträge zum Aktivierungsvolumen liefern können. Die Größe dieser Beiträge hängt von der Zeit ab und sie lassen sich daher aus Messungen unter instationären Bedingungen ermitteln.

Aus den wahren Aktivierungsvolumina erhofft man sich Hinweise auf den Solvationszustand des Protons während des Reaktionsablaufes und damit Informationen über die Rolle des Lösungsmittels in der Elektrodenreaktion. Diese Informationen können die üblichen Methoden der Elektrodenkinetik nur in Ausnahmefällen geben. Es wird versucht, das Ergebnis der Messungen mit einem Reaktionsmodell zu verstehen.

Durch Vorversuche an anderen Elektrodenreaktionen wurden die Grenzen und auch künftige Möglichkeiten des Studiums der Druckabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen angedeutet.

## 1.2. Literaturübersicht

Das Interesse an dem Einfluß hoher Drucke auf Stoffeigenschaften, auf Gleichgewicht und Geschwindigkeit chemischer Reaktionen hat

in den letzten zehn Jahren sehr stark zugenommen. Intensiv werden Phasenänderungen und Transporteigenschaften in Flüssigkeiten und Festkörpern unter hohen statischen Drucken erforscht<sup>1-7)</sup>. Im Bereich der organischen Chemie haben zahlreiche Untersuchungen über die Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten zum Verständnis von Reaktionsmechanismen beigetragen<sup>8-10)</sup>. Die vergleichsweise geringe Zahl von Arbeiten, die sich mit dem Einfluß des Druckes auf elektrochemische Prozesse beschäftigen, sind von Hamann<sup>2)</sup> und neuerdings von Hills und Ovenden<sup>11-13)</sup> diskutiert worden. An dieser Stelle kann deshalb auf einen ausführlichen Überblick über die bisher erschienene Literatur verzichtet werden.

Ältere Arbeiten befassen sich mit der Druckabhängigkeit elektrochemischer Zellspannungen, z.B.<sup>14)</sup>. Die aus der Druckabhängigkeit von reversiblen Zellspannungen erhaltenen Volumenänderungen stimmen oft recht genau mit den aus Dichtemessungen errechneten Volumenänderungen überein, obwohl die älteren Untersuchungen an Zellen mit Überführung durchgeführt worden sind und daher druckunabhängige Überführungszahlen voraussetzen.

Zellen des Typs Wasserstoffelektrode/Elektrode 2. Art sind verschiedentlich in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck untersucht worden<sup>15,16)</sup>. In diesen Fällen ist es überwiegend die Änderung der Konzentration des Wasserstoffs in der Lösung, die die Druckabhängigkeit der Zellspannung bestimmt.

Mit geeigneten Glaselektroden konnte die Druckabhängigkeit der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren gemessen werden<sup>17)</sup>. Die Ergebnisse stimmen zum Teil sehr gut mit Werten überein, die mit Hilfe des Bornschen Hydratationsmodells und der