

Das abgeschiedene Ag_2O wurde bei 120°C im Wasserstoffstrom reduziert und anschließend chloriert.

Da die Potentiale der auf verschiedene Weise hergestellten Elektroden nur geringe Differenzen in der Größenordnung von 1 mV aufwiesen und die Abweichungen der gemessenen Zellspannungen von den besten Literaturwerten ähnlich groß waren, wurde für die meisten Versuche die einfachste Herstellungsart gewählt: Silber wurde aus Silbernitratlösungen grobkristallin abgeschieden. Ein zum Schluß durch kurze hohe Stromstöße aufgebrachter matter, feinkristalliner Silberniederschlag verbesserte erfahrungsgemäß die Haftung der danach durch anodische Oxydation in verdünnter Salzsäure erzeugten Silberchloridschicht. Vor und nach der Chlorierung wurde gründlich gewaschen. Die Gold- und Silberelektroden bestanden aus Draht von 1 mm Durchmesser. Die Verunreinigungen waren < 10 ppm. Die Elektrodenoberfläche betrug 0.1 bis 0.3 cm^2 . Kupferelektroden wurden elektrolytisch aus schwefelsauren Kupfersulfatlösungen abgeschieden und in Salpetersäure chemisch poliert. Als Gegenelektrode diente ein 0.1 mm starkes Platinblech mit einer Oberfläche von 4 cm^2 .

Zur Herstellung der Elektrolytlösungen wurde über Kaliumpermanganat bidestilliertes Wasser im Wasserstoffstrom direkt in die Meßzelle destilliert. Der verwendete Wasserstoff wurde über aktivem Kupfer nachgereinigt. Die Vorrichtung zum Füllen der Meßzelle ist in Abb. 4 dargestellt. Die Destillation wurde bei halb gefüllter Zelle unterbrochen, um Salze und Säuren und Laugen zuzusetzen. Mit der Verschlusvorrichtung, auf die der Zellendeckel mit den eingebauten Elektroden aufgesteckt war, konnte die Meßzelle in der Wasserstoffatmosphäre verschlossen werden. Die Meßzelle erhielt demnach mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck gesät-

tigte Lösungen. Die genaue Zusammensetzung der Lösung wurde nach Ende des Versuches durch chemische Analyse bestimmt und in Molalitäten (m) angegeben.

Der Sauerstoffgehalt der Elektrolytlösung ließ sich aus der Potentialdifferenz zwischen der blanken Platinelektrode (die zu diesem Zweck auch bei den thermodynamischen Messungen benützt wurde) und der platinieren Platinelektrode abschätzen³⁹⁾. Die Gegenwart von Sauerstoff im Elektrolyten verursacht an der blanken Platinelektrode wesentlich größere Abweichungen vom reversiblen Wasserstoffpotential (Mischpotentialbildung) als an der platinieren Platinelektrode. Die rührabhängigen kathodischen Ströme, die zur Polarisierung der blanken Platinelektrode bis zum Potential der platinieren Elektrode benötigt wurden, waren meistens $< 1 \mu\text{A}$. Daraus ergibt sich eine Konzentration an reduzierbaren Verunreinigungen der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} Äquiv./Liter.