



Abb. 27. Stationäre Stromspannungskurve (●) und Anfangsstromspannungskurve (○) für die Wasserstoffabscheidung an Gold aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat bei Atmosphärendruck

4.3.3. An Gold und Silber in Perchloratlösungen

Um die Frage beantworten zu können, inwieweit das Aktivierungsvolumen von der Art des Elektrodenmetalls beeinflusst wird, wurde die Druckabhängigkeit der Wasserstoffabscheidung außer an Kupfer auch an Gold- und Silberelektroden untersucht.

An Gold verläuft die Wasserstoffabscheidung mit geringerer Überspannung als an Kupfer, jedoch ergeben sich für den Durchtritts-

faktor α und den Quotienten D ähnliche Werte wie bei Kupfer. Dies geht aus Abb. 27 hervor, in der eine stationäre Stromspannungskurve und eine Anfangsstromspannungskurve für die Wasserstoffabscheidung an Gold aus einer Lösung mit 1 m Natriumperchlorat + 1 m Perchlorsäure dargestellt sind. Aus den Stromspannungskurven ergibt sich für den Durchtrittskoeffizienten α ein Wert von $\alpha = 0.47 \pm 0.03$ und für den Quotienten D nach (56) ein Wert von $D \approx 0.6$. Die etwas unterschiedlichen Neigungen der stationären Stromspannungskurve und der Anfangsstromspannungskurve in Abb. 27 liegen innerhalb der angegebenen Fehlergrenze.

Die Druckabhängigkeit der Wasserstoffabscheidung an Gold ist in Abb. 24 durch die obere Kurve wiedergegeben. Wegen des druckunabhängigen Durchtrittskoeffizienten α wurden relative Änderungen des Stromes bezogen auf den Strom bei Atmosphärendruck bei beliebigen konstanten Überspannungen > 0.2 Volt betrachtet *).

In Abb. 24 sind mit verschiedenen Symbolen zwei Reihen bei zwei verschiedenen, konstanten Überspannungen eingezeichnet. Bei Drucken ≥ 0.5 kbar findet man dasselbe scheinbare Aktivierungsvolumen $\Delta V_{\eta}^{\ddagger} = -12.5 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$, das auch für Kupfer beobachtet wurde.

Von besonderem Interesse waren die Untersuchungen an Silber, da an diesem Metall ein Wechsel in der relativen Geschwindigkeit der Reaktionsschritte auftritt. Die Messungen wurden auch hier in einer Lösung mit 1 m Natriumperchlorat + 1 m Perchlorsäure durchgeführt.

*) Für $\eta < 0.2$ Volt beobachtet man Abweichungen von den Tafelgeraden, da sich in diesem Potentialbereich der Einfluß der Gegenreaktion bemerkbar macht.