

$$\alpha = 0.54 \pm 0.03.$$

Die Druckabhängigkeit der Wasserstoffabscheidung an Silber geht aus der mittleren Kurve in Abb. 24 hervor. Die angegebenen Meßpunkte wurden aus den relativen Stromänderungen bezogen auf den Strom bei Atmosphärendruck bei einer konstanten Überspannung von $\eta = -0.4$ Volt gewonnen. Auch hier lassen sich die Experimente bei Drucken ≥ 0.5 kbar durch ein scheinbares Aktivierungsvolumen von $\Delta V_{\eta}^{\dagger} = -12.5 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ beschreiben.

4.3.4. An Silber in alkalischen Lösungen und in salzsäurehaltigen Lösungen

Wegen der geringeren Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung aus alkalischen Lösungen konnten an Silber in einer Lösung mit 0.9 m Natronlauge + 1 m Natriumperchlorat stationäre Stromspannungskurven in einem Potentialbereich von -0.2 bis -0.7 Volt gemessen werden, ohne daß allzu große Korrekturen für den Ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten gemacht werden mußten. Es ergaben sich über den gesamten Potentialbereich Tafelgeraden, die auf einen Durchtrittsfaktor $\alpha = 0.43 \pm 0.03$ führten.

Aus der Druckabhängigkeit der stationären Ströme bei verschiedenen konstanten Überspannungen η findet man von Atmosphärendruck bis 2.5 kbar ein konstantes scheinbares Aktivierungsvolumen von $\Delta V_{\eta}^{\dagger} = -8.9 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$. In Abb. 30 ist die relative Änderung des stationären Stromes bezogen auf den Strom bei Atmosphärendruck bei einer konstanten Überspannung von $\eta = -385$ mV dargestellt.

Der Einfluß der Chloridionenkonzentration auf das Aktivierungsvolumen der Wasserstoffabscheidung wurde in sauren Lösun-

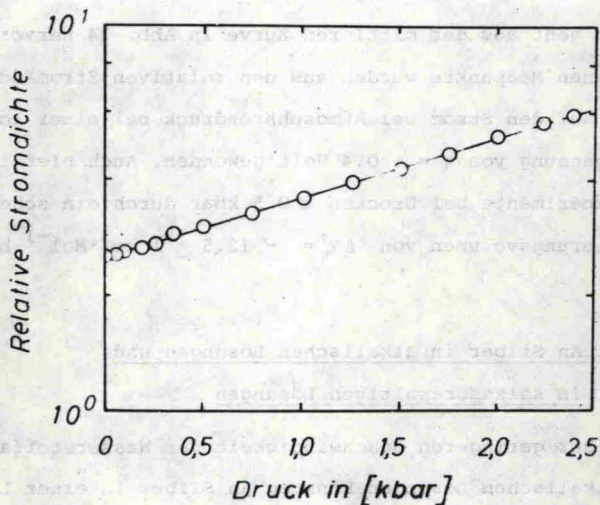


Abb. 30. Druckabhängigkeit der stationären Abscheidungsgeschwindigkeit von Wasserstoff bei einer konstanten Überspannung von -385 mV an Silber aus 0.9 m Natronlauge + 1 m Natriumperchlorat.

gen konstanter Ionenstärke und praktisch konstanter Wasserstoffionenkonzentration untersucht. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung war bei einer Chlorid-Konzentration von 0.044 m bei gleichem Elektrodenpotential und gleichem pH-Wert um etwa eine Größenordnung höher als in reinen Perchloratlösungen und stieg bei Erhöhung der Chloridkonzentration auf 0.72 m weiter um einen Faktor 2 an. Aus den stationären Stromspannungskurven ergab sich ein Durchtrittsfaktor $\alpha = 0.57 \pm 0.02$.

Die Druckabhängigkeit der stationären Ströme wurde bei