

es, mit einem gemeinsamen Wert  $V_e^- = 3.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  für alle drei Metalle zu rechnen.

#### 5.1.4. Das Reaktionsvolumen der Wasserstoffelektrode

Für die Wasserstoffelektrode mit der Bruttoreaktion



ergibt sich nach (10) das Reaktionsvolumen:

$$\Delta V_O = V_{\text{H}^+} + V_{e^-} - \frac{1}{2} V_{\text{H}_2} \quad (59)$$

In Kapitel 2.2. ist gezeigt worden, daß das Reaktionsvolumen einer reversiblen Elektrodenreaktion experimentell nicht zugänglich ist. Zur Berechnung des Reaktionsvolumens der reversiblen Wasserstoffelektrode muß man die partiellen Molvolumina des Protons in der Lösung, des Elektrons im Metall und das des gelösten Wasserstoffs kennen. Mit den in den beiden vorausgehenden Abschnitten besprochenen Werten für die partiellen Molvolumina des Protons und des Elektrons und dem partiellen Molvolumen des gelösten Wasserstoffs, das man für die jeweilige Elektrolytkonzentration aus Abb. 11 entnehmen kann, ergibt sich nach (59) für das Reaktionsvolumen der Wasserstoffelektrode bei Atmosphärendruck und verschwindender Elektrolytkonzentration  $V_{O,1}^O = 14.5 (\pm 1) \text{ cm}^3/\text{Mol}$ . Bei hohen Elektrolytkonzentrationen nimmt das Reaktionsvolumen auf den praktisch druckunabhängigen Wert  $V_O = -9.7 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  ab. Diesen Reaktionsvolumina entspricht es, daß das Potential der Elektrode gegenüber der Lösung um 15 bis 10 mV/kbar unedler wird.

## 5.2. Das Übergangsvolumen und der Mechanismus

### der Wasserstoffabscheidung

Aus den experimentell bestimmten scheinbaren Aktivierungsvolumina

$\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$  erhält man nach (25) die wahren Aktivierungsvolumina und nach (60) die Übergangsvolumina

$$V_u^{\ddagger} = \Delta V_{\eta}^{\ddagger} + y V_{H^+} - \alpha \Delta V_o \quad (60).$$

Die Reaktionsordnung  $y$  bezüglich der Wasserstoffionen ist für saure Lösungen  $y = 1$ , für alkalische Lösungen  $y = 0$ .

Aus den Experimenten, die in den Abbildungen (24) und (31) dargestellt sind, ergeben sich Übergangsvolumina, die bei geringen Drucken relativ groß sind und von der Art des Metalles und der Zusammensetzung der Lösung abhängen. Für Drucke über 0.5 kbar nimmt jedoch für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer, Silber und Gold in perchlorsauren und schwefelsauren Lösungen das Übergangsvolumen den gleichen, druckunabhängigen Wert  $V_u^{\ddagger} = -13.0 (+1) \text{ cm}^3/\text{Mol}$  an. Das scheinbare Aktivierungsvolumen wird zwar mit abnehmender Ionenstärke negativer; weil aber das partielle Molvolumen des Wasserstoffs in gleichem Maße abnimmt, ist das Übergangsvolumen unabhängig von der Ionenstärke. Das Übergangsvolumen hängt im Bereich saurer Lösungen auch nicht vom pH-Wert ab.

Es taucht zunächst die Frage auf, wodurch das Übergangsvolumen  $V_u^{\ddagger} = -13.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  bestimmt wird, das in weiten Bereichen