

gegen eine Veränderung der experimentellen Bedingungen invariant ist. Zur Klärung dient der experimentelle Befund, daß das gleiche Übergangsvolumen aus den Druckabhängigkeiten der stationären Stromdichte, der Anfangsstromdichte und der Abklingzeit erhalten wird.

Die Wasserstoffabscheidung an Kupfer, Silber und Gold läuft in sauren Lösungen über zwei konsekutive Schritte ab^{31,56}:



In der Volmer-Reaktion (61) werden Wasserstoffionen zu adsorbier- ten Wasserstoffatomen entladen. Die adsorbierten Wasserstoffatome reagieren in der Heyrovsky-Reaktion (62) zu Wasserstoffmolekülen weiter. Für die Heyrovsky-Reaktion steht der mit atomarem Wasserstoff bedeckte Teil θ der Oberfläche zur Verfügung, für die Volmer-Reaktion der unbedeckte Teil $(1 - \theta)$. Der Strom zu Reduktion von Wasserstoffionen j^- ist gleich der Summe aus den Geschwindigkeiten der Volmer-Reaktion j_V^- und der Heyrovsky-Reaktion j_H^-

$$j^- = j_V^- + j_H^- \quad (63),$$

mit

$$j_V^- = k_V^- (1 - \theta) \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \exp - \frac{\alpha_V F \phi}{RT} \quad (64)$$

und

$$j_H^- = k_H^- \cdot \theta \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \exp - \frac{\alpha_H F \phi}{RT} \quad (65).$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_V^- , k_H^- sind im allgemeinen vom Bedeckungsgrad θ abhängig^{31,82}, da die Aktivierungsenergie A eine in erster Näherung lineare Funktion von θ ist⁸³, d.h.

$A = A_0 + a\theta$ mit der Wechselwirkungsenergie a .

Aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erhält man die Übergangsvolumina V_V^\ddagger und V_H^\ddagger der Teilschritte. Das Übergangsvolumen V_U^\ddagger , das aus den Messungen abgeleitet wird, setzt sich je nach den experimentellen Bedingungen in verschiedener Weise aus den Übergangsvolumina der Teilschritte zusammen.

Im stationären Zustand sind die Geschwindigkeiten bei der Teilschritte gleich groß: $j_V^- = j_H^-$. Dadurch ist der Bedeckungsgrad festgelegt, der für große kathodische Überspannungen potentialunabhängig wird, wenn $\alpha_V = \alpha_H$ ist:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_V^-}{k_H^-} \quad (66)$$

Durch Differentiation von $\ln j^-$ nach dem Druck bei konstanter Potentialdifferenz φ ergibt sich das Übergangsvolumen:

$$V_{st}^\ddagger = (1 - \theta) V_V^\ddagger + \theta V_H^\ddagger \quad (67)$$

Berücksichtigt man noch die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Bedeckungsgrad, so erhält man in (67) zusätzliche Glieder von der Form $a\theta (\partial\theta / \partial P)$ und $\theta^2 (\partial a / \partial P)$, die im Prinzip experimentell zugänglich sind. Es ist jedoch anzunehmen, daß diese Glieder relativ klein sind. Sie sollen daher auch in den folgenden Gleichungen vernachlässigt werden.

Aus den Anfangsströmen, die jeweils vom Gleichgewichtspotential aus gemessen wurden, errechnet sich ein Übergangsvolumen V_a^\ddagger . Die Anfangsströme setzen sich aus zwei ungleichen Teilströmen j_V^- , j_H^- zusammen. Sie ergeben sich aus (64) und (65) mit dem Gleichgewichts-Bedeckungsgrad θ_0 . Benutzt man die