

Es ist allerdings zu erwarten, daß auch die Reorganisation der Struktur des Lösungsmittels in der Doppelschicht bei der Adsorption des Protons einen Betrag zum Übergangsvolumen liefert. Dieser Beitrag sollte vom Metall sowie von Art und Konzentration des Grundelektrolyten, insbesondere von der Anwesenheit spezifisch adsorbierbarer Substanzen, abhängen. Tatsächlich wurde beobachtet, daß das Übergangsvolumen bei geringen Drucken bis zu 0.5 kbar je nach dem Metall verschieden ist und sich mit dem Druck mehr oder weniger stark ändert. Dies geht aus Abb. 24 hervor. Der Einfluß spezifisch adsorbierbarer Substanzen ergibt sich aus der Abhängigkeit des Übergangsvolumens für die Wasserstoffabscheidung an Silber vom Chlordigehalt der Lösung. Wie man Abb. 31 entnimmt, ist das bei hohen Drucken druckunabhängige Übergangsvolumen bei Berücksichtigung des in Kapitel 4.3.4. angegebenen Durchtrittsfaktors  $\alpha = 0.57$  in (60) bei einer Chloridkonzentration  $c_{Cl^-} = 0.044$  m,  $V_u^{\ddagger} = -6.5$  cm<sup>3</sup>/Mol, bei  $c_{Cl^-} = 0.70$  m  $V_u^{\ddagger} = -4.3$  cm<sup>3</sup>/Mol gegenüber  $V_u^{\ddagger} = -13.0$  cm<sup>3</sup>/Mol in chloridfreien Lösungen. Daß Chloridionen an Silber spezifisch adsorbiert werden, ist schon aus der Katalyse der Wasserstoffabscheidung durch Chloridionen zu schließen.

In alkalischer Lösung wirkt das Wasser als Protonendonator. Doppelschichteffekte sind also nicht zu erwarten. Dementsprechend ist das Übergangsvolumen für die Wasserstoffabscheidung an Silber aus Natronlauge unabhängig vom Druck. Weitere Experimente sind nötig, um im einzelnen zu klären, welchen Einfluß die Struktur der Doppelschicht auf das Übergangsvolumen hat.

Bemerkenswert ist, daß das Übergangsvolumen für die Wasserstoffabscheidung an Silber aus Natronlauge, das aus Abb. 30 hervorgeht, den relativ positiven Wert  $V_u^{\ddagger} = -3.7$  cm<sup>3</sup>/Mol besitzt. Das Volumen des Wassers im Übergangszustand ist also ähnlich groß

wie das Volumen im Ausgangszustand. Ein Abbau lockerer Strukturen wie bei der Entladung von Protonen findet kaum statt. Es läßt sich allerdings aus den bisherigen Experimenten nicht ableiten, inwieweit das Übergangsvolumen durch die spezifische Adsorption von Hydroxylionen an Silber mitbestimmt wird.

Es ist angenommen worden, daß der eigentliche Ladungsdurchtritt einen vernachlässigbaren Beitrag zum Übergangsvolumen liefert. Dies ist auf Grund der Theorie der Wasserstoffionen-Entladung von Dogonadze et al.<sup>84)</sup> und auf Grund der Schlußfolgerungen zu erwarten, die Salomon und Conway<sup>85)</sup> aus Messungen der  $H_2$ - $D_2$ -Trennfaktoren und der Temperaturabhängigkeit der Abscheidungs-geschwindigkeit von Wasserstoff gezogen haben. Der Ladungsübergang findet danach mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit  $\ll 1$  an einem Proton in einem Solvatationszustand statt, in dem die Energie eines Elektrons im Metall und am Proton jeweils gleich groß ist. Erst nach dem Ladungsübergang kommt es zu einer Reorganisation der Bindung des entstehenden Wasserstoffatoms mit der Metalloberfläche oder mit adsorbierten Wasserstoffionen. Die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_V^-$  und  $k_H^-$  der Teilreaktionen werden durch die unterschiedliche Wahrscheinlichkeit des Ladungsübergangs an den mit Wasserstoff bedeckten und an den unbedeckten Teilen der Oberfläche der jeweiligen Metalle bestimmt.

Gegen Mechanismen, die einen Übergangszustand mit verminderter Ladung annehmen, spricht das stark negative Übergangsvolumen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Ionendurchtrittsreaktion der Protonen. In diesem Falle würde im Übergangszustand das Proton teilweise schon an das Metall oder an adsorbierte Wasserstoffatome gebunden sein, so daß verschiedene Übergangsvolumina für die Volmer-Reaktion und die Heyrovsky-Reaktion zu erwarten wären.