

6. ZUSAMMENFASSUNG

Die Spannung der reversiblen Zelle Pt, H₂ (1 bar)/HCl (m), NaCl (m')/AgCl, Ag wurde in Abhängigkeit vom Druck im Bereich bis 2.5 kbar gemessen. Das partielle Molvolumen und die partielle molale Kompressibilität des Wasserstoffs wurden berechnet. Mit den bekannten partiellen Molvolumina der Wasserstoffionen in der Lösung und der Elektronen im Metall ließ sich das Reaktionsvolumen der Wasserstoffelektrode zuverlässig abschätzen.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung an Kupfer, Silber und Gold nahm bei konstanter Überspannung mit dem Druck zu. Die Aktivierungsvolumina hingen im allgemeinen von der Lösungszusammensetzung und vom Druck ab, waren jedoch in sauren Lösungen und in Anwesenheit spezifisch adsorbierbarer Ionen bei hohen Drucken unabhängig von Druck, pH-Wert, Ionenstärke, Elektrodenmaterial und von Meßmethoden, bei denen die Teilreaktionen, die Volmer-Reaktion und die Heyrovsky-Reaktion, mit verschiedenen Gewichten zum Aktivierungsvolumen beitragen.

Es wird gezeigt, daß die Erhöhung der Abscheidungs geschwindigkeit von Wasserstoff mit dem Druck bei konstanter Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung darauf zurückzuführen ist, daß das adsorbierte solvatisierte Proton im Übergangszustand ein negativeres Volumen als das solvatisierte Proton im Lösungsinnen besitzt. Die Konsequenzen für den Mechanismus der Wasserstoffabscheidung werden diskutiert.

7. LISTE DER HÄUFIG VERWENDETEN SYMBOLE

a_i	Aktivität der Substanz S_i
a^\ddagger	Aktivität der Substanz S^\ddagger im Übergangszustand
A	empirische Konstante in (57)
α	Durchtrittskoeffizient
α_V, α_H	Durchtrittskoeffizient der Volmer-, bzw. der Heyrovsky-Reaktion
B	empirische Konstante der Tait-Beziehung (8)
C	empirische Konstante in (57)
E	Zellspannung einer elektroneutralen Zellreaktion
F	Faraday-Konstante
φ	Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt
φ_o	Gleichgewichtspotentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt
φ^o	Standardpotential
\varnothing_V^o	scheinbares Molvolumen bei $P = 1$ bar im Standardzustand
\varnothing_V	scheinbares Molvolumen bei $P = 1$ bar
\varnothing_K^o	scheinbare molale Kompressibilität bei $P = 1$ bar im Standardzustand
\varnothing_K	scheinbare molale Kompressibilität bei $P = 1$ bar
ΔG	Reaktionsarbeit, Freie Enthalpie
ΔG^o	Freie Enthalpie im Standardzustand
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Substanz S_i
γ^\ddagger	Aktivitätskoeffizient der Substanz S^\ddagger im Übergangszustand
η	Überspannung
j	Stromdichte
j^+, j^-	anodische, kathodische Teilstromdichten
j_V, j_H	Stromdichten der Volmer-, bzw. der Heyrovsky-Reaktion
j_{ad}, j_d	Stromdichten einer Adsorptions-, bzw. einer Desorptionsreaktion