

**Reaktions- und Aktivierungsvolumina  
der Wasserstoffelektrode**

Von der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
**Doktors der Naturwissenschaften**  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Lutz Gaiser**  
geboren zu Zwickau

Hauptberichter: Privatdozent Dr. K. E. Heusler  
Mitberichter: Professor Dr. H.-J. Engell  
Tag der Einreichung: 4. Mai 1970  
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1970

1970

NOV 16 1971

# Reaktions- und Aktivierungsvolumina der Wasserstoffelektrode

Von der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Lutz Gaiser**  
geboren zu Zwickau

Hauptberichter: Privatdozent Dr. K. E. Heusler  
Mitberichter: Professor Dr. H.-J. Engell  
Tag der Einreichung: 4. Mai 1970  
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1970

Meiner Mutter  
in Dankbarkeit gewidmet

Diese Arbeit entstand am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, in Stuttgart.

Herrn Professor Dr.-Ing.habil.E.Gebhardt, dem Direktor des Instituts für Sondermetalle, danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und für sein Interesse an dieser Arbeit.

Mein Dank gilt insbesondere auch Herrn Privatdozent Dr.K.E.Heusler, unter dessen wissenschaftlicher Anleitung diese Arbeit angefertigt wurde und die er durch zahlreiche Diskussionen und Ratschläge gefördert hat.

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
1. EINLEITUNG	7
1.1. Problemstellung	7
1.2. Literaturübersicht	9
2. THEORETISCHE ANSÄTZE	12
2.1. Das Reaktionsvolumen reversibler Zellreaktionen	12
2.2. Das Reaktionsvolumen reversibler Elektrodenreaktionen	15
2.3. Das Aktivierungsvolumen von Elektrodenreaktionen	16
2.3.1. Allgemeines	16
2.3.2. Das Aktivierungsvolumen bei geschwindigkeitsbestimmender Durchtrittsreaktion	18
2.3.3. Das Aktivierungsvolumen und Reaktionsvolumen bei geschwindigkeitsbestimmender Adsorptions-Desorptions-Reaktion	24
3. EXPERIMENTELLES	28
3.1. Aufbau der Meßapparatur	28
3.1.1. Druckerzeugung und Druckmessung	28
3.1.2. Autoklav	29
3.1.3. Temperaturmessung	31
3.1.4. Meßzelle	32
3.1.5. Elektroden	35
3.1.6. Elektrische Meßanordnung	35
3.2. Versuchsdurchführung	38
4. MESSERGEBNISSE	41
4.1. Vorversuche	41
4.1.1. Die Druckabhängigkeit der Korrosion von passivem Eisen	41
4.1.2. Die Druckabhängigkeit der Oxydation von Wasserstoff an inaktivem Platin	42
4.2. Das partielle Molvolumen und die partielle molale Kompressibilität des Wasserstoffs in Elektrolytlösungen	45
4.2.1. In reinen Salzsäurelösungen	45
4.2.2. In gemischten Salzsäure/Natriumchloridlösungen	63

	Seite
4.3. Aktivierungsvolumina der Wasserstoffabscheidung	70
4.3.1. An Kupfer in 0.5 m Schwefelsäure	70
4.3.2. An Kupfer in Perchloratlösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration	78
4.3.3. An Gold und Silber in Perchloratlösungen	81
4.3.4. An Silber in alkalischen Lösungen und in salzsäurehaltigen Lösungen	85
5. DISKUSSION	89
5.1. Partielle Molvolumina und das Reaktionsvolumen der Wasserstoffelektrode	89
5.1.1. Das partielle Molvolumen des gelösten Wasserstoffs	89
5.1.2. Das partielle Molvolumen des Protons in Elektrolytlösungen	91
5.1.3. Das partielle Molvolumen des Elektrons im Metall	98
5.1.4. Das Reaktionsvolumen der Wasserstoffelektrode	99
5.2. Das Aktivierungsvolumen und der Mechanismus der Wasserstoffabscheidung	100
6. ZUSAMMENFASSUNG	107
7. LISTE DER HÄUFIG VERWENDETEN SYMBOLE	108
8. LITERATURVERZEICHNIS	112

## 1. EINLEITUNG

### 1.1. Problemstellung

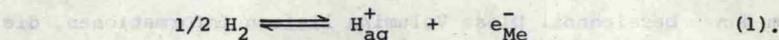
=====

Gleichgewicht und Geschwindigkeit chemischer Reaktionen kann man durch äußeren Druck beeinflussen, wenn die Reaktanden unter Volumenänderung in die Produkte oder in den aktivierten Zustand übergehen. Solche Volumenänderungen werden als Reaktions- oder Aktivierungsvolumen bezeichnet. Diese Volumina liefern Informationen, die zum Verständnis des Ablaufs von Reaktionen insbesondere in kondensierten Phasen beitragen. Deshalb sind in jüngster Zeit Reaktions- und Aktivierungsvolumina chemischer Reaktionen häufig gemessen worden. Sehr wenig ist bekannt über die Volumenänderungen beim Ablauf elektrochemischer Reaktionen, mit denen sich die vorliegende Arbeit beschäftigt. Das Studium elektrochemischer Reaktionen wirft zusätzliche Probleme auf, die im folgenden kurz skizziert werden sollen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion das wahre Aktivierungsvolumen zu gewinnen. Man muß berücksichtigen, daß anders als bei chemischen Reaktionen die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion vom Elektrodenpotential abhängt. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kann experimentell nur bei konstantem Potential bezüglich einer zweiten, reversiblen Elektrode gemessen werden, nicht aber bei konstantem Potential gegenüber der Elektrolytlösung. Andererseits ist das wahre Aktivierungsvolumen einer Elektrodenreaktion definiert

als Aktivierungsvolumen bei konstanter elektrischer Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten, unabhängig von der Wahl der Bezugselektrode. Das wahre Aktivierungsvolumen kann man angeben, wenn die Druckabhängigkeit des an der Bezugselektrode eingestellten Gleichgewichtspotentials bezogen auf die Elektrolytlösung, also das Reaktionsvolumen der Elektrodenreaktion bekannt ist.

In dieser Arbeit wurde als Bezugselektrode die reversible Wasserstoffelektrode (1) verwendet:



Das Reaktionsvolumen einer Elektrodenreaktion (1) ist experimentell nicht direkt zugänglich. Man kann es berechnen, wenn man die partiellen Molvolumina aller Reaktionsteilnehmer kennt. Dies sind in (1) die partiellen Molvolumina des Wasserstoffs und des Protons in der Lösung und das partielle Molvolumen des Elektrons im Metall.

Über das partielle Molvolumen des gelösten Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration gibt es in der Literatur keine Angaben. Man kann diese Größe jedoch auf thermodynamischem Wege mit verschiedenen Methoden erhalten. In dieser Arbeit wurde sie aus dem Reaktionsvolumen einer geeigneten Zellreaktion bestimmt.

Das partielle Molvolumen des Protons in der Lösung und das partielle Molvolumen des Elektrons im Metall sind im Gegensatz zu den partiellen Molvolumina elektroneutraler Teilchen auf thermodynamischem Wege nicht meßbar. Man kann diese Molvolumina aus theoretischen Ansätzen näherungsweise berechnen oder mit

nicht-thermodynamischen Methoden experimentell ermitteln.

Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion wurde am Beispiel der Wasserstoffabscheidung untersucht. Dieses Beispiel wurde gewählt, da die Kinetik der Wasserstoffabscheidung gut bekannt ist. Über die auftretenden Reaktionsmechanismen gibt es detaillierte Vorstellungen. Das wahre Aktivierungsvolumen der Wasserstoffabscheidung wurde in Abhängigkeit von der Art des Elektrodenmetalls und der Zusammensetzung der Elektrolytlösung bestimmt. Es wurde berücksichtigt, daß die Reaktion über mehrere konsekutive Schritte abläuft, die unterschiedliche Beiträge zum Aktivierungsvolumen liefern können. Die Größe dieser Beiträge hängt von der Zeit ab und sie lassen sich daher aus Messungen unter instationären Bedingungen ermitteln.

Aus den wahren Aktivierungsvolumina erhofft man sich Hinweise auf den Solvationszustand des Protons während des Reaktionsablaufes und damit Informationen über die Rolle des Lösungsmittels in der Elektrodenreaktion. Diese Informationen können die üblichen Methoden der Elektrodenkinetik nur in Ausnahmefällen geben. Es wird versucht, das Ergebnis der Messungen mit einem Reaktionsmodell zu verstehen.

Durch Vorversuche an anderen Elektrodenreaktionen wurden die Grenzen und auch künftige Möglichkeiten des Studiums der Druckabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen angedeutet.

## 1.2. Literaturübersicht

Das Interesse an dem Einfluß hoher Drucke auf Stoffeigenschaften, auf Gleichgewicht und Geschwindigkeit chemischer Reaktionen hat

in den letzten zehn Jahren sehr stark zugenommen. Intensiv werden Phasenänderungen und Transporteigenschaften in Flüssigkeiten und Festkörpern unter hohen statischen Drucken erforscht<sup>1-7)</sup>. Im Bereich der organischen Chemie haben zahlreiche Untersuchungen über die Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten zum Verständnis von Reaktionsmechanismen beigetragen<sup>8-10)</sup>. Die vergleichsweise geringe Zahl von Arbeiten, die sich mit dem Einfluß des Druckes auf elektrochemische Prozesse beschäftigen, sind von Hamann<sup>2)</sup> und neuerdings von Hills und Ovenden<sup>11-13)</sup> diskutiert worden. An dieser Stelle kann deshalb auf einen ausführlichen Überblick über die bisher erschienene Literatur verzichtet werden.

Ältere Arbeiten befassen sich mit der Druckabhängigkeit elektrochemischer Zellspannungen, z.B.<sup>14)</sup>. Die aus der Druckabhängigkeit von reversiblen Zellspannungen erhaltenen Volumenänderungen stimmen oft recht genau mit den aus Dichtemessungen errechneten Volumenänderungen überein, obwohl die älteren Untersuchungen an Zellen mit Überführung durchgeführt worden sind und daher druckunabhängige Überführungszahlen voraussetzen.

Zellen des Typs Wasserstoffelektrode/Elektrode 2. Art sind verschiedentlich in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck untersucht worden<sup>15,16)</sup>. In diesen Fällen ist es überwiegend die Änderung der Konzentration des Wasserstoffs in der Lösung, die die Druckabhängigkeit der Zellspannung bestimmt.

Mit geeigneten Glaselektroden konnte die Druckabhängigkeit der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren gemessen werden<sup>17)</sup>. Die Ergebnisse stimmen zum Teil sehr gut mit Werten überein, die mit Hilfe des Bornschen Hydratationsmodells und der

Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Wasser errechnet wurden<sup>2)</sup>.

Die Druckabhängigkeit der G e s c h w i n d i g k e i t elektrochemischer Reaktionen ist am Beispiel der Wasserelektrolyse und der polarographischen Reduktion von Metallionen untersucht worden<sup>2,13,18)</sup>. Eine eindeutige Interpretation dieser Experimente ist jedoch nicht möglich, da sie unter Bedingungen durchgeführt wurden, unter denen sich der gemessene Gesamteffekt aus verschiedenen, nicht zu trennenden Einzelvorgängen zusammensetzt. Dazu gehören Fugazitätsänderungen von beteiligten Gasen und damit verbundene Änderungen der Elektrodenpotentiale, Diffusionsvorgänge usw..

Die erste Untersuchung, die sich mit der Druckabhängigkeit des für elektrochemische Reaktionen charakteristischen Schritts, dem Ladungsübergang an der Elektrode in der Durchtrittsreaktion, beschäftigt, ist kürzlich von Hills und Kinnibrugh<sup>19)</sup> veröffentlicht worden. Untersucht wurde die Wasserstoffabscheidung an Quecksilber bei Drucken zwischen 1 und 1500 bar. Die Interpretation dieser Experimente ist von verschiedenen Seiten kritisiert worden<sup>20-22)</sup>. Zudem machte die Diskussion dieser Arbeit Unklarheiten in der Beurteilung des Druckeinflusses auf die elektrochemische Durchtrittsreaktion deutlich. Die dafür geltenden theoretischen Ansätze sollen deshalb in Kapitel 2. vor den Experimenten genauer behandelt werden.

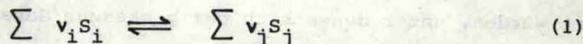
Weitere Hinweise auf eine Druckabhängigkeit der elektrochemischen Durchtrittsreaktion geben Versuche von Heusler<sup>23)</sup>, in denen gezeigt wurde, daß die Korrosion von passivem Aluminium in verdünnter Natriumbikarbonatlösung bei 180°C mit dem Druck ansteigt.

## 2. THEORETISCHE ANSÄTZE

### 2.1. Das Reaktionsvolumen reversibler Zellreaktionen

=====

Der Zusammenhang zwischen Freier Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  und der Zellspannung  $E$  einer elektroneutralen Zellreaktion (1)



ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \sum v \ln m\gamma = n \cdot F \cdot E \quad (2).$$

In (2) ist  $n$  die Zahl der in (1) pro Formelumsatz ausgetauschten Elementarladungen und  $v_i$ ,  $v_j$  sind die stöchiometrischen Zahlen der Stoffe  $S_i$ ,  $S_j$ .  $\Delta G^{\circ}$  ist die Freie Reaktionsenthalpie im Standardzustand. Als Standardzustand wird eine hypothetische 1-molare Lösung gewählt, bei der der Aktivitätskoeffizient des Gelösten bei allen Drucken und Temperaturen gleich 1 ist. Das partielle Molvolumen des Gelösten entspricht dann dem Wert bei unendlicher Verdünnung.

Die Druckabhängigkeit der Zellspannung  $E$  erhält man aus (2) und unter Beachtung der thermodynamischen Beziehung (3)

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (3)$$

und (4)

$$RT \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial P} \right)_{T,m} = V - V^{\circ} \quad (4)$$

wobei in (4)  $V$  das partielle Molvolumen bei der Konzentration  $m$  und  $V^0$  das partielle Molvolumen im Standardzustand ist. Die Differentiation von (2) nach dem Druck bei konstanter Temperatur ergibt das Reaktionsvolumen einer elektroneutralen Zellreaktion  $\Delta V$  als Differenz der partiellen Molvolumina der Produkte  $S_j$  und der Ausgangsstoffe  $S_i$  mit den stöchiometrischen Zahlen  $\nu_i, \nu_j$  dieser Stoffe:

$$nF \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_{T,m} = \Delta V = \sum \nu_j V_j - \sum \nu_i V_i \quad (5)$$

Die partiellen Molvolumina in (5) sind vom Druck abhängig. Aus (6)

$$\left( \frac{\partial \Delta V}{\partial P} \right)_{T,m} = -\Delta K = - \left( \sum \nu_j K_j - \sum \nu_i K_i \right) \quad (6)$$

erhält man die Reaktionskompressibilität  $\Delta K$  als Differenz der Kompressibilitäten von Produkten und Reaktanden. Unter Umständen muß auch die Druckabhängigkeit der Kompressibilitäten berücksichtigt werden. Diese Abhängigkeit kann man mit der empirischen Tait-Gibson<sup>24)</sup>-Beziehung beschreiben. Danach gilt für die Kompressibilität eines Stoffes beim Druck  $P$ <sup>25)</sup>:

$$K_P^O = K_1^O \left( \frac{B+1}{B+P} \right)^2 \quad (7)$$

Für elektrochemische Gleichgewichte erhält man aus (5), (6), (7) nach Integration über  $P$  von  $P = 1$  bar aus die Beziehung

$$nF (E_P - E_1)_{T,m} = \Delta V_1^O (P-1) - \Delta K_1^O \left[ (B+1)(P-1) - (B+1)^2 \ln \left( \frac{B+P}{B+1} \right) \right] \quad (8)$$

$\Delta V_1^O$  ist das Reaktionsvolumen und  $\Delta K_1^O$  die Reaktionskompressibilität im Standardzustand bei Atmosphärendruck. In (8) ist  $B$

eine für das reine Lösungsmittel charakteristische druckunabhängige Konstante. Für Wasser wurde bei 25°C  $B = 2996$  bar gefunden<sup>25)</sup>.

Die Indizes T und m in den Gleichungen (3) bis (8), die die konstantgehaltenen Parameter Temperatur und Konzentration bezeichnen, sollen im folgenden der Übersichtlichkeit halber weggelassen werden.

Die Konzentrationen m werden in dieser Arbeit in der druck- und temperaturunabhängigen Einheit  $\text{Mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  angegeben. Nur dann sind (5), (6) und (8) und die später zu besprechenden Gleichungen für die Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten in der angegebenen Form gültig. Wenn man durch Litermolaritäten definierte Gleichgewichtskonstanten verwendet, muß die Kompressibilität der gesamten Lösung berücksichtigt werden. Dieser Effekt beträgt allerdings selbst bei Drucken von einigen kbar nur wenige Prozent, da die Kompressibilitäten von wässrigen Elektrolytlösungen bei Normaldruck in der Größenordnung  $\chi = -0.05 \text{ kbar}^{-1}$  liegen und mit steigendem Druck stark abnehmen.

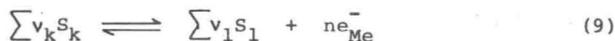
Gl. (5) kann zur Bestimmung des partiellen Molvolumens und (6) zur Bestimmung der partiellen molalen Kompressibilität eines Reaktionspartners verwendet werden, wenn die entsprechenden Größen der anderen Reaktionspartner und  $\Delta V$  bzw.  $\Delta K$  bekannt sind. Weiterhin kann man die Konzentrationsabhängigkeit des partiellen Molvolumens und damit auch die durch (4) gegebene Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten eines Reaktionspartners ermitteln, wenn die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Molvolumina von allen anderen Reaktionsteilnehmern und die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta V$  bekannt sind. Dasselbe gilt für

die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molalen Kompressibilitäten.

Die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von 1:1-Elektrolyten ist im allgemeinen gering (z.B. für 2 m Salzsäure bei einer Druckänderung von 1 kbar etwa 3 %). Größer ist der Druckkoeffizient mehrwertiger Elektrolyte. Die in der Literatur<sup>26)</sup> angegebenen Werte für die Konzentrationsabhängigkeiten partieller Molvolumina und partieller molaler Kompressibilitäten sind für eine große Zahl von Elektrolyten überwiegend aus Dichtemessungen ermittelt worden. Die für die Untersuchung von elektrochemischen Reaktionen wichtige Konzentrationsabhängigkeit partieller Molvolumina in Mischelektrolyten ist nur für ganz wenige Systeme bekannt<sup>27-30)</sup>. Überhaupt nicht bekannt sind die Konzentrationsabhängigkeiten partieller molaler Kompressibilitäten in Mischelektrolyten und die partiellen Molvolumina und Kompressibilitäten von gelösten Gasen in Abhängigkeit von der Konzentration eines gleichzeitig in der Lösung enthaltenen Elektrolyten.

## 2.2. Das Reaktionsvolumen reversibler Elektrodenreaktionen

Die in Kapitel 2.1. besprochene Zellreaktion setzt sich aus zwei Elektrodenreaktionen



an den beiden Elektroden der Zelle zusammen. Die Gleichgewichtspotentialdifferenz  $\psi_0$  der Elektrode gegenüber dem Elektrolyten

ändert sich für eine Elektrodenreaktion in anodischer Richtung mit dem Druck analog zu (5):

$$n \cdot F \left( \frac{\partial \psi_0}{\partial P} \right) = \Delta v_0 = \sum v_l v_l - \sum v_k v_k \quad (10).$$

Für den Standardzustand, für die partiellen Molvolumina und deren Druck- und Konzentrationsabhängigkeit gelten die in Kapitel 2.1. angestellten Überlegungen. Im Unterschied zu (5) treten jedoch in (10) auch partielle Molvolumina geladener Teilchen explizit auf und nicht nur die partiellen Molvolumina neutraler Substanzen.

Die partiellen Molvolumina der geladenen Teilchen sind ebenso wie die Gleichgewichtspotentialdifferenz  $\psi_0$  auf rein thermodynamischem Wege nicht bestimmbar. Es lassen sich jedoch Änderungen von  $\psi_0$  bezüglich einer Standardpotentialdifferenz  $\psi^0$  angeben, die für alle Drucke willkürlich gleich null gesetzt wird. Die partiellen Molvolumina der geladenen Teilchen sind von der Wahl des Standardpotentials  $\psi^0$  unabhängige Größen. Auf die Ermittlung dieser Größen, die zur Berechnung des Reaktionsvolumens notwendig sind, wird in Kapitel 5.1. gesondert eingegangen.

### 2.3. Das Aktivierungsvolumen von Elektrodenreaktionen

#### 2.3.1. Allgemeines

Das Aktivierungsvolumen erhält man aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Kinetik von Elektrodenreaktionen kann durch die Geschwindigkeit von Durchtrittsreaktionen, von

Transportvorgängen und von chemischen Reaktionen bestimmt werden<sup>31)</sup>. Chemische Reaktionen können homogen in der Lösung oder heterogen als Adsorptionsreaktion an der Elektrode ablaufen. Alle diese Reaktionen können in mehrere Schritte unterteilt sein. Weiterhin wirkt sich die Struktur der elektrischen Doppelschicht auf die Kinetik von Elektrodenprozessen aus.

Die Vielzahl der Größen, die die Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion beeinflussen, macht deutlich, daß man ein klares Bild über das Aktivierungsvolumen nur dann erwarten kann, wenn es möglich ist, die Druckabhängigkeit der einzelnen Reaktionsschritte getrennt zu untersuchen.

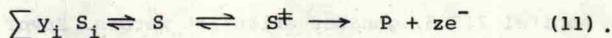
Wenn für die Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion Transportvorgänge maßgebend sind, treten bei konstanten Strömungsverhältnissen vor der Elektrode potentialunabhängige Grenzströme auf, deren Höhe u.a. von den Diffusionskoeffizienten der transportierten Teilchen und der Viskosität der Lösung bestimmt wird. Die Diffusionskoeffizienten und die Viskosität sind vom Druck abhängig. Das Aktivierungsvolumen ist dann im wesentlichen durch die Druckabhängigkeit von Diffusionskoeffizient und Viskosität gegeben.

Sind homogene oder heterogene chemische Reaktionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer Elektrodenreaktion, so ergeben sich potentialunabhängige Reaktionsgrenzströme, die im Gegensatz zu Diffusionsgrenzströmen nicht von der Rührung abhängen. Aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgrenzströme ergibt sich das Aktivierungsvolumen der chemischen Reaktion. Da dieser Fall von grundsätzlicher Bedeutung ist, soll er in Kapitel 2.3.3. genauer erläutert werden. Zuvor soll jedoch der Fall behandelt werden, daß eine Durchtrittsreaktion der ge-

schwindigkeitsbestimmende Schritt in der Elektrodenreaktion ist. Dabei muß Folgendes beachtet werden. In die Gleichungen für die Durchtrittsgeschwindigkeit gehen die Aktivitäten der reagierenden Stoffe ein. Künftig soll nur die Änderung der Aktivitäten bei konstanter Konzentration betrachtet werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich die Konzentrationen ändern können, wenn druckabhängige chemische Gleichgewichte der geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsreaktion vorgelagert sind. Dies würde z.B. zutreffen für die Wasserstoffabscheidung aus schwachen Säuren, deren Dissoziationsgrad sich mit steigendem Druck erhöht. Weiterhin kann der Ohmsche Spannungsabfall zwischen Meß- und Bezugselektrode druckabhängig sein, weil sich die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen mit dem Druck ändert. Diesen Spannungsabfall muß man in getrennten Experimenten bestimmen, da für die Ermittlung der Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion nur der Potentialabfall in der Doppelschicht von Interesse ist.

### 2.3.2. Das Aktivierungsvolumen bei geschwindigkeitsbestimmender Durchtrittsreaktion

Das Aktivierungsvolumen der Durchtrittsreaktion kann man analog dem Reaktionsvolumen definieren<sup>22, 32-34</sup>), wenn man nach den Vorstellungen der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit annimmt, daß die Reaktion über einen Übergangszustand  $S^\ddagger$  verläuft, der sich im Gleichgewicht mit den Reaktanden  $S_i$  entsprechend deren Reaktionsordnung  $y_i$  bildet und anschließend mit der Wahrscheinlichkeit  $\kappa$  in die Produkte P zerfällt:



Für eine anodische Reaktion ist die Zahl  $z$  positiv, für eine kathodische Reaktion negativ zu nehmen. Im Gleichgewicht zwischen Übergangszustand und Reaktanden sind die elektrochemischen Potentiale des Übergangszustandes und der Reaktanden gleich groß. Aus den Reaktanden bildet sich zunächst im Gleichgewicht ein reaktionsfähiger Komplex  $S$ , der sich der Elektrodenoberfläche nur bis auf einen bestimmten minimalen Abstand nähern kann, ohne daß ein Ladungsdurchtritt abläuft. Die Ebene in diesem minimalen Abstand soll als Helmholtz-Ebene bezeichnet werden, wie aus Abb. 1, die den Potentialverlauf vor der Elektrode zeigt, hervorgeht.

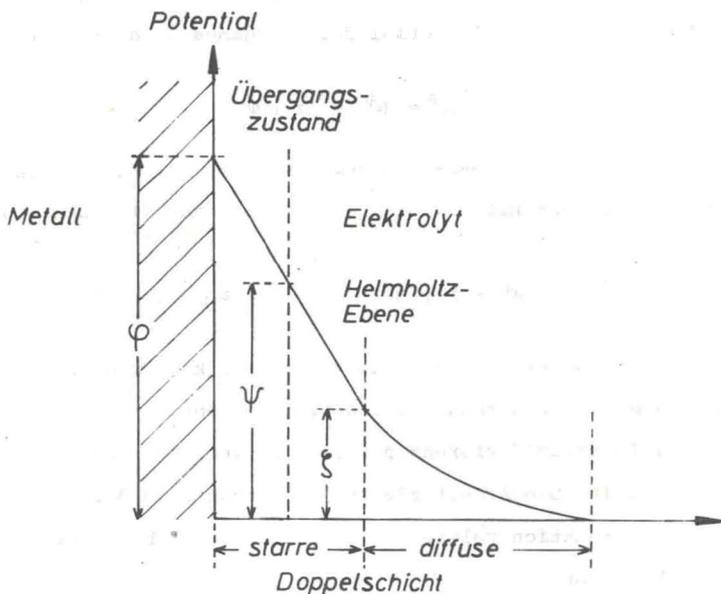


Abb. 1. Schematischer Potentialverlauf in der elektrolytischen Doppelschicht vor der Elektrodenoberfläche

Das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}$  des Komplexes S in der Helmholtz-Ebene ist gegeben durch

$$\bar{\mu} = \sum y_i \bar{\mu}_i = \sum y_i ( \mu_i + z_i F \zeta ) \quad (12).$$

Dabei ist  $\zeta$  das elektrische Potential in der Helmholtz-Ebene bezogen auf das Potential der Elektrolytlösung. Während des Durchtritts von  $z$  Elementarladungen auf den Komplex S wird der Übergangszustand  $S^\ddagger$  erreicht. Im allgemeinen wird der Ladungszustand  $\sum z_i$  des Komplexes S von  $z$  verschieden sein. Im Übergangszustand soll das elektrische Potential am Ort des Schwerpunktes der durchtretenden Ladungen mit  $\Psi$  bezeichnet werden. Das elektrochemische Potential des Übergangszustandes ist also

$$\bar{\mu}^\ddagger = \mu^\ddagger + z F \Psi \quad (13).$$

Im Gleichgewicht zwischen dem Übergangszustand und den Reaktanden im Innern des Elektrolyten ergibt sich aus (12) und (13) die Beziehung

$$\mu^\ddagger - \sum y_i \mu_i = F ( \sum y_i z_i \zeta - z \Psi ) \quad (14).$$

Bei genügend hoher Elektrolytkonzentration kann man  $\zeta = 0$  setzen. Dann stimmt die Änderung des Elektrodenpotentials mit der Änderung der Potentialdifferenz  $\varphi$  zwischen Elektrode und Helmholtz-Ebene überein. Die Arbeit  $zF\Psi$  ist ein Bruchteil  $\alpha$  der in der Durchtrittsreaktion geleisteten elektrischen Arbeit  $zF\varphi$ , so daß sich ergibt

$$\mu^\ddagger - \sum y_i \mu_i = - \alpha z F \varphi \quad (15).$$

Für das elektrochemische Potential des Übergangszustandes kann man auch schreiben:

$$\bar{\mu} = \mu^{\ddagger,0} + RT \ln a^{\ddagger} + \alpha z F \varphi \quad (16).$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung

$$\bar{\mu}^{\ddagger} = \sum y_i \bar{\mu}_i \quad (17)$$

und mit der Beziehung

$$\sum y_i \mu_i = \sum y_i \mu_i^{\circ} + RT \sum y_i \ln a_i = \sum y_i \bar{\mu}_i \quad (18)$$

(für  $\zeta = 0$ )

gilt:

$$\Delta G^{\ddagger,0} + RT \ln m^{\ddagger} \gamma^{\ddagger} - RT \ln \sum y_i \ln a_i + \alpha z F \varphi = 0 \quad (19)$$

wobei

$$\Delta G^{\ddagger,0} = \mu^{\ddagger,0} - \sum y_i \mu_i^{\circ} \quad (20),$$

$m^{\ddagger}$  die Oberflächenkonzentration und  $\gamma^{\ddagger}$  der Aktivitätskoeffizient des Übergangszustandes sind.

Die Stromdichte  $j$  der Elektrodenreaktion ist der Oberflächenkonzentration  $m^{\ddagger}$  proportional:

$$j = z F \kappa \cdot \frac{kT}{h} m^{\ddagger} = z F \kappa \frac{kT}{h} \frac{\prod (m_i^{\ddagger} \gamma_i^{\ddagger})^{y_i}}{\gamma^{\ddagger}} \exp \left( -\frac{\Delta G^{\ddagger,0}}{RT} - \frac{\alpha z F \varphi}{RT} \right) \quad (21).$$

Differenziert man  $RT \ln j$  bei konstanter Potentialdifferenz  $\varphi$  und bei konstanten Konzentrationen  $m_i$  unter Beachtung von (3) und (4), so folgt aus (21) das wahre Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\varphi}^{\ddagger}$ :

$$\Delta V_{\varphi}^{\ddagger} = v^{\ddagger} - \sum y_i v_i = -RT \left( \frac{\partial \ln j}{\partial P} \right)_{\varphi} = \left( \frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial P} \right)_{\varphi} \quad (22)$$

Bei der Differentiation wird vorausgesetzt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit  $\kappa$  und der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  vom Druck unabhängig sind.

Das wahre Aktivierungsvolumen entspricht der Differenz zwischen der Größe  $V^\ddagger$ , die im wesentlichen<sup>35)</sup> dem partiellen Molvolumen des Übergangszustandes entspricht und den partiellen Molvolumina der Reaktanden. Da die partiellen Molvolumina und damit auch das Aktivierungsvolumen vom Druck abhängig sind, wird man im allgemeinen keinen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Stromdichte, d.h. der Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion und dem Druck finden. Man kann eine wahre Aktivierungskompressibilität  $\Delta \kappa_\phi^\ddagger$  definieren

$$\left(\frac{\partial \Delta V_\phi^\ddagger}{\partial P}\right) = - \Delta \kappa_\phi^\ddagger = - (\kappa^\ddagger - \sum v_i \kappa_i) \quad (23)$$

als Differenz zwischen den Kompressibilitäten des Übergangszustandes und der Ausgangsstoffe.

Im Unterschied zum wahren Aktivierungsvolumen  $\Delta V_\phi^\ddagger$  sind die Aktivierungsenergie und die Aktivierungsentropie, die man aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen erhält, keine vom Standardpotential  $\phi^0$  unabhängige Größen. Sie sind nämlich explizit von der Potentialdifferenz  $\phi$  abhängig, wie man aus (21) leicht ableiten kann. Das Studium der Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur hat aus diesem Grunde nur in Einzelfällen<sup>36)</sup> signifikant zum Verständnis elektrochemischer Reaktionsmechanismen beigetragen. Das wahre Aktivierungsvolumen  $\Delta V_\phi^\ddagger$  nach (22) ist experimentell nicht unmittelbar zugänglich, da die absolute Potentialdifferenz  $\phi$  nicht gemessen und daher auch nicht konstant gehalten werden kann.

Man kann nur das Elektrodenpotential bezüglich einer zweiten Elektrode festhalten. Aus den Experimenten entnimmt man also zunächst die Änderung der Stromdichte bei konstanter Überspannung  $\eta$  und damit ein scheinbares Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$ . Kennt man das scheinbare Aktivierungsvolumen, so kann man das wahre Aktivierungsvolumen angeben, wenn das Reaktionsvolumen der jeweiligen Elektrodenreaktion bekannt ist. Da

$$\psi = \psi_0 + \eta \quad (24),$$

ergibt sich

$$\Delta V_{\eta}^{\ddagger} = \Delta V_{\psi}^{\ddagger} - \frac{z}{|z|} \alpha \Delta V_0 = -RT \left( \frac{\partial \ln j}{\partial P} \right)_{\eta, T} \quad (25).$$

Das Vorzeichen  $z/|z|$  folgt aus den Konventionen, den anodischen Strom positiv zu bezeichnen und das Metallpotential auf das Potential der Lösung zu beziehen.

Die Differenz der wahren Aktivierungsvolumina für die anodische und für die kathodische Richtung einer Elektrodenreaktion ergibt das Reaktionsvolumen  $\Delta V_0$ . Dies folgt aus (25), wenn man beachtet, daß wenigstens bei  $\eta = 0$  die Austauschstromdichte  $j = j_0$  und damit auch das scheinbare Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$  unabhängig von der Reaktionsrichtung sind. Mit (22) wird

$$\Delta V_0 = \Delta V_{+}^{\ddagger} - \Delta V_{-}^{\ddagger} = v_{+}^{\ddagger} - v_{-}^{\ddagger} + \left( \sum_{-} \right) y_i v_i - \left( \sum_{+} \right) y_i v_i \quad (26).$$

Gl. (26) gilt auch für  $|\eta| > 0$ , solange das partielle Molvolumen des Übergangszustandes für beide Reaktionsrichtungen konstant bleibt. Dann wird (26) mit (5) identisch, wenn man davon absieht, daß in

(26) auch Katalysatoren auftauchen, für die die Reaktionsordnungen  $y_i$  in beiden Reaktionsrichtungen gleich groß sind.

Das partielle Molvolumen  $V^\ddagger$  des Übergangszustandes läßt sich nur dann explizit angeben, wenn man die Reaktionsordnungen und die partiellen Molvolumina aller Reaktionspartner kennt, die zur Bildung des Übergangszustandes nach (11) beitragen. Diese Voraussetzungen lassen sich für alle Reaktionspartner außer dem Lösungsmittel erfüllen. Die Veränderung der Solvatstrukturen der übrigen Reaktionspartner bei der Bildung des Übergangszustandes und eine direkte Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion können nicht voneinander getrennt werden. Das praktisch bestimmbare partielle Molvolumen des Übergangszustandes, das noch die Beiträge des Lösungsmittels enthält, soll im folgenden kurz als Übergangsvolumen  $V_u^\ddagger$  bezeichnet werden.

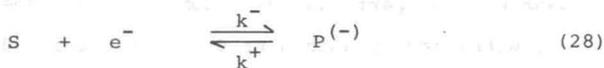
### 2.3.3. Das Aktivierungsvolumen und Reaktionsvolumen bei geschwindigkeitsbestimmender Adsorptions-Desorptions-Reaktion

Wie in Kapitel 2.3.1. erläutert wurde, ergibt sich das Aktivierungsvolumen chemischer Reaktionen aus der Druckabhängigkeit von Reaktionsgrenzströmen. Da die Grenzströme unabhängig vom Potential sind, spielt die Veränderung des Potentials der Bezugselektrode mit dem Druck keine Rolle. Unter solchen Umständen besteht daher die Möglichkeit, auf einfache Weise das Aktivierungsvolumen z.B. einer langsamen Adsorptions-Desorptions-Reaktion



zu bestimmen, die einer schnellen elektrochemischen Reaktion (28)

des adsorbierten Stoffes S



an der Elektrode vor- oder nachgelagert ist.

Es soll angenommen werden, daß die Austauschstromdichte der Durchtrittsreaktion stets groß gegen die Geschwindigkeit der Adsorptions- Desorptions-Reaktion ist. Die gemessene Stromdichte  $j$  ist dann die Differenz der Geschwindigkeiten von Desorptions- und Adsorptions-Reaktion. Unter der Annahme einer Langmuirschen Adsorptionsisotherme gilt

$$j = j_d - j_{ad} = k_d \cdot \theta_S - k_{ad} \cdot a_{S'} (1 - \theta_S) \quad (29)$$

$\theta_S$  ist der Bedeckungsgrad mit dem adsorbierten Stoff S,  $a_{S'}$  die Aktivität des Stoffes S' in der Lösung. Die Geschwindigkeit der Adsorptionsreaktion ist analog (21) durch

$$j_{ad} = F \cdot \kappa \frac{kT}{h} \frac{a_{S'}}{\gamma^\ddagger} \exp \left[ - \frac{(\mu_{S'}^\ddagger - \mu_{S'})}{RT} \right] \quad (30)$$

definiert. Für große kathodische Überspannungen tritt der Reaktionsgrenzstrom  $j_R^-$  auf, wobei  $\theta_S \rightarrow 0$  geht. Differenziert man  $RT \ln j_{ad}$  für  $\theta_S = 0$  nach dem Druck, so erhält man das Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{ad}^\ddagger$  für die Adsorptionsreaktion als Differenz der partiellen Molvolumina  $v_{ad}^\ddagger$  des Übergangszustandes und  $v_{S'}$ , des Ausgangsstoffes:

$$\Delta V_{ad}^\ddagger = -RT \left( \frac{\partial \ln j_{ad}}{\partial P} \right) = v_{ad}^\ddagger - v_{S'} \quad (31)$$

Wenn das partielle Molvolumen  $V_{S'}$  des Ausgangsstoffes  $S'$  bekannt ist, kann man das partielle Molvolumen  $v_{ad}^{\ddagger}$  des Übergangszustandes angeben, wobei jedoch auch hier die in Kapitel 2.3.2. besprochenen Einschränkungen bezüglich der Beteiligung des Lösungsmittels als Reaktionspartner beachtet werden müssen.

Das Reaktionsvolumen  $\Delta V_R$  der Reaktion (27) kann man ermitteln, wenn die Reaktionsaustauschstromdichte  $j_{o,R}$

$$j_{o,R} = k_d \cdot \theta_{S,o} = k_{ad} \cdot a_{S'} (1 - \theta_{S,o}) \quad (32)$$

beim Gleichgewichtspotential der Bruttoreaktion  $S' + e^- \rightleftharpoons P^{(-)}$  bekannt ist. Die Reaktionsaustauschstromdichte  $j_{o,R}$  kann nach (33) aus dem Reaktionswiderstand  $R_R$  bestimmt werden

$$R_R = \left( \frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{j_{o,R}} \quad (33),$$

der sich experimentell aus der Neigung des linearen Teils der Stromspannungsbeziehung beim Gleichgewichtspotential ergibt.

Mit  $K = k_{ad}/k_d$  entspricht (32) der Adsorptionsisothermen

$$\frac{\theta_{S,o}}{1 - \theta_{S,o}} = K \cdot a_{S'} \quad (34).$$

Aus (29) und (32) folgt der Zusammenhang zwischen der Grenzstromdichte  $j_{\bar{R}}$  und der Reaktionsaustauschstromdichte  $j_{o,R}$

$$\lim_{-\eta \rightarrow \infty} j = j_{\bar{R}} = \frac{j_{o,R}}{1 - \theta_{S,o}} \quad (35).$$

Aus (35) kann man  $\theta_{S,o}$ , den Bedeckungsgrad im Gleichgewicht ermitteln. Unter Beachtung von (33), (34) und (35) ergibt sich für

den Reaktionswiderstand

$$R_R = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1 + K \cdot a_S}{j_R^-} \quad (36)$$

Differenziert man  $RT \ln K$  nach dem Druck so erhält man mit (36) das Reaktionsvolumen  $\Delta V_R$  der Reaktion (27)

$$RT \left( \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right) = \Delta V_R = RT \frac{\partial \ln \left( \frac{j_R^-}{j_{O,R}} - 1 \right)}{\partial P} - V_S' \quad (37)$$

aus der Druckabhängigkeit des Reaktionswiderstandes (33) und des Reaktionsgrenzstromes (35) sowie aus dem partiellen Molvolumen  $V_S'$ . Das Aktivierungsvolumen  $\Delta V_d^\ddagger$  für die Desorption ergibt sich aus  $\Delta V_R$  und  $\Delta V_{ad}^\ddagger$  nach einer (26) entsprechenden Beziehung.

Die theoretischen Ansätze, die in diesem Kapitel für den Fall einer heterogenen Reaktion abgeleitet wurden, gelten in gleicher Weise für eine geschwindigkeitsbestimmende homogene Reaktion. Allerdings sind die Beziehungen dann einfacher, da in den Geschwindigkeitsgleichungen kein dem Glied  $(1 - \theta)$  analoger Faktor auftritt. Voraussetzung ist aber immer, daß keine Transporthemmung beteiligter Stoffe auftritt.

### 3. EXPERIMENTELLES

#### 3.1. Aufbau der Meßapparatur

=====

##### 3.1.1. Druckerzeugung und Druckmessung

Abb. 2 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Meßapparatur.

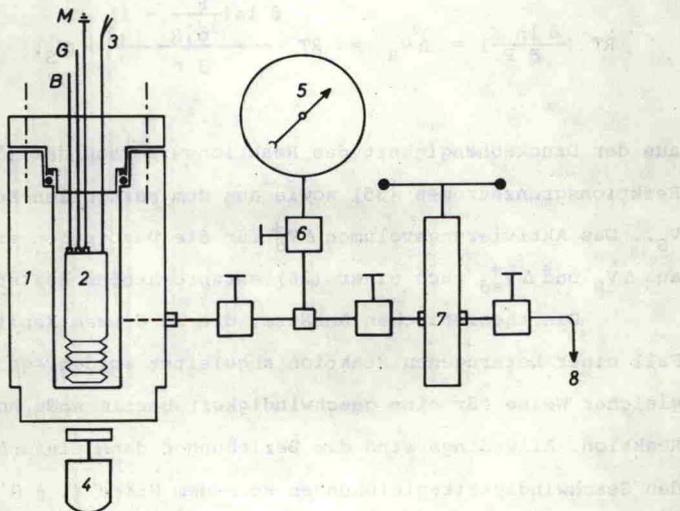


Abb. 2 Meßapparatur, schematisch

- |                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| 1 = Autoklav        | 7 = Spindelpresse   |
| 2 = Meßzelle        | 8 = Ölreservoir     |
| 3 = Thermoelement   | M = Meßelektrode    |
| 4 = Magnetrührer    | B = Bezugselektrode |
| 5 = Manometer       | G = Gegenelektrode  |
| 6 = Hochdruckventil |                     |

In der gezeigten Apparatur konnten Drücke bis 2.5 kbar mit einer handbetriebenen Spindelpresse a) erzeugt werden. Hydrauliköl b)

wurde über Hochdruckleitungen in den Autoklaven gepreßt. Das geringe Hubvolumen der Spindelpresse von etwa  $5 \text{ cm}^3$  erforderte mehrere Pumpzyklen, um den gesamten Druckbereich bis 2.5 kbar überstreichen zu können. Dies wurde durch wiederholtes Ansaugen aus dem Ölreservoir und durch Betätigen der Hochdruckventile a) erreicht.

Zur Messung des Druckes wurde ein geeichtes Präzisions-Bourdon-Manometer c) benutzt, dessen maximale Hysterese 10 bar betrug.

### 3.1.2. Autoklav

Die Abb. 3 zeigt den Autoklaven mit der Meßzelle aus Teflon und den isolierten elektrischen Zuleitungen. Der Autoklav bestand aus austenitischem Chrom-Nickel-Stahl d) (Werkstoff Nr. 4541). Da dieser Werkstoff nicht magnetisierbar ist, konnte ein Magnetrührer mit dem Antrieb außerhalb des Autoklaven und einem mit Teflon umhüllten Magnetstab in der Meßzelle verwendet werden. Die Rührgeschwindigkeit war jedoch durch den notwendigen großen Abstand zwischen Magnetstab und Rührmagnet begrenzt.

---

a) American Instrument Co., Inc.,  
Hamburg, Beim Strohhouse 20

b) Esstic 50, Esso AG

c) Heise Bourdon Tube Co., Inc.,  
Newtown, Conn., USA

d) Deutsche Edelstahlwerke AG,  
Krefeld

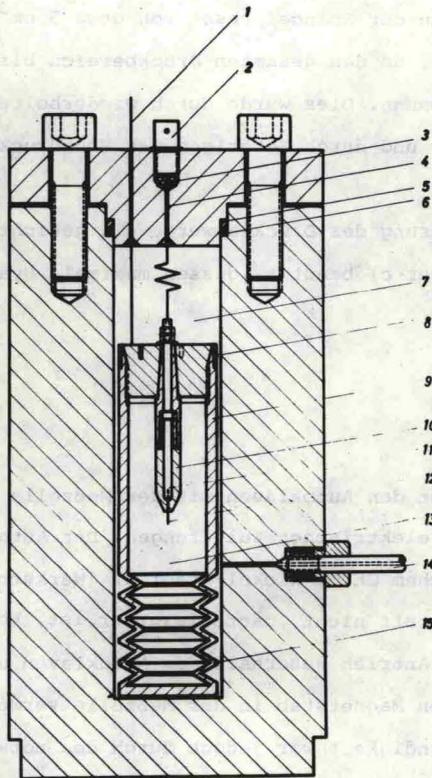


Abb. 3. Autoklav und Meßzelle

- |                              |                        |
|------------------------------|------------------------|
| 1 = Thermoelement            | 9 = Teflon-Meßzelle    |
| 2 = BNC-Buchse               | 10 = Teflon-Elektrode  |
| 3 = Epoxidharzfüllung        | 11 = Messingkern       |
| 4 = elektrische Durchführung | 12 = Elektrodenmetall  |
| 5 = Stahlstützring           | 13 = Elektrolyt        |
| 6 = O-Ring                   | 14 = Druckzuführung    |
| 7 = Hydrauliköl              | 15 = Teflon-Faltenbalg |
| 8 = Stahlring                |                        |

Der Übersichtlichkeit halber ist von den insgesamt drei in die Meßzelle eingebauten Elektroden, von den zwei elektrischen Durchführungen für das Thermoelement und von den drei elektrischen Durchführungen für die Elektroden jeweils nur eine eingezeichnet.

Der Deckel des Autoklaven wurde durch acht Schrauben hoher Zugfestigkeit gehalten. Zur Dichtung wurden O-Ringe aus Perbunan (90°Shore) und ein sehr genau eingeschliffener Stahlstützring verwendet.

Das Prinzip der elektrischen Durchführungen für die Elektroden und das Thermoelement geht aus Abb. 3 hervor. Eine Bohrung von 1.2 mm  $\varnothing$  erweitert sich konisch an der Druckseite des Autoklavendeckels. Bohrung und Konus wurden mit Epoxidharz gefüllt und die isolierten Zuleitungen vor Erhärten des Harzes durchgezogen. Ein Knoten in den Zuleitungsdrähten vergrößerte die Haftfläche im Konus. Zur Ableitung der Elektrodenzuführungen dienten abgeschirmte BNC-Hochfrequenzbuchsen.

### 3.1.3. Temperaturmessung

Der Hochdruckautoklav nahm wegen seiner großen Wärmekapazität die mittlere Raumtemperatur von etwa 23°C an, so daß eine besondere Thermostatierung nicht notwendig war. Bei dieser mittleren Temperatur wurden alle Messungen dieser Arbeit ausgeführt. Die Meßgenauigkeit hing entscheidend davon ab, daß die Druckabhängigkeiten jeweils bei genau gleicher Temperatur gemessen wurden. Andererseits waren die Reaktions- und Aktivierungsvolumina im Bereich von 20°C bis 25°C innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der gewählten mittleren Temperatur. Bei einigen Versuchen, insbesondere bei den thermodynamischen Messungen, wurden langfristige Schwankungen der Zimmertemperatur durch eine einfache Anordnung ausgeglichen. Diese bestand aus einem mit Thermostatenflüssigkeit durchströmten PVC-Schlauch, mit dem der Autoklav vollständig umwickelt war.

Die Temperatur wurde im Innern des Autoklaven mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen. Die zweite Lötstelle wurde außerhalb des Autoklaven bei  $0^{\circ}\text{C}$  konstant gehalten. Die Temperaturabhängigkeit der Thermospannung im Temperaturbereich zwischen  $15$  und  $30^{\circ}\text{C}$  betrug  $40.0 \mu\text{V}$  pro Grad Celsius. Da die Thermospannung durch Kompensation mit einem Spiegelgalvanometer als Nullpunktinstrument auf  $2 - 4 \mu\text{V}$  genau gemessen werden konnte, lag die Genauigkeit der Temperaturmessung bei  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ . Es bestand die Möglichkeit, die Temperaturänderungen mit einem Kompensationsschreiber aufzuzeichnen. Die Druckänderungen im Autoklaven verursachten teilweise Temperatursprünge bis zu einigen Graden Celsius. Die Messungen wurden ausgeführt, sobald sich die Temperatur um  $\leq 0.1^{\circ}\text{C}$  von der Ausgangstemperatur unterschied.

Die Druckabhängigkeit der Thermospannung des Kupfer-Konstantan-Elements ist bis  $2.5 \text{ kbar}$  zu vernachlässigen. Nach Bundy<sup>37)</sup> beträgt der Druckkoeffizient der Thermospannung  $5 \cdot 10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$ . Der Druckkoeffizient wird von Bundy als linear bis  $70 \text{ kbar}$  angegeben.

#### 3.1.4. Meßzelle

Die Konstruktion der Meßzelle, die den Elektrolyten und die Elektroden aufnahm, geht aus Abb. 3 hervor. Bis auf den Stahlring an der Außenwand, der ein festes Einpressen des konischen Deckels ermöglichte, bestand die Zelle vollkommen aus Teflon. Zur Druckübertragung auf den Elektrolyten war der untere Teil der Meßzelle als Faltenbalg ausgebildet. Die Kraft, die zum vollständigen Komprimieren des flexiblen Balgs notwendig war, betrug etwa  $5 - 10 \text{ kp}$ . Bei einer Grundfläche der Zelle von  $12 \text{ cm}^2$  war demnach die Druck-

Differenz zwischen Elektrolyten und dem die Meßzelle umgebenden Hydrauliköl kleiner als 1 bar. Das Gesamtvolumen der Zelle betrug etwa  $70 \text{ cm}^3$ . Durch vollständige Kompression des Faltenbalgs konnte das Volumen maximal um  $15 \text{ cm}^3$  verkleinert werden. Legt man zur Abschätzung die Kompressibilität des reinen Wassers von  $46 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$  bei Normaldruck zu Grunde, so würde sich bei 2.5 kbar eine Kompression des Zellinhalts um  $8 \text{ cm}^3$  ergeben. Da die Kompressibilität von Elektrolytlösungen geringer ist als die des reinen Wassers und zudem mit dem Druck stark abnimmt, beträgt die Volumenverminderung des Zellinhalts nur wenige Prozent. Die oben angegebene Kapazität des Faltenbalgs war demnach vollkommen ausreichend. Die Volumenverminderung der gesamten Elektrolytlösung mußte bei den gemessenen Reaktions- und Aktivierungsvolumina nicht berücksichtigt werden, da die druckunabhängige Konzentrationseinheit  $\text{Mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  benutzt wurde.

Die Meßzelle wurde mit einem konisch auslaufenden Schraubverschluß dicht verschlossen. Das Gewinde war mit Teflonband gedichtet, das vor jedem Versuch erneuert wurde. Zur Aufnahme der Elektroden enthielt der Deckel drei konische Bohrungen und drei weitere kurze Bohrungen an der Oberseite für die in Abb. 4 gezeigte Verschlußvorrichtung.

Am Boden der Zelle befand sich ein Magnet-Rührstab. Die so konstruierte Meßzelle erlaubte ein bis zwei Druckzyklen bis 2.5 kbar, ohne daß ein Eindringen von Hydrauliköl erkennbar war.

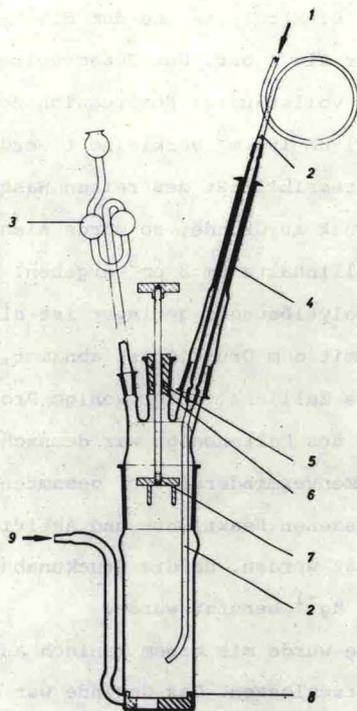


Abb. 4. Vorrichtung zum Füllen und Verschließen der Meßzelle unter Wasserstoffatmosphäre

- 1 = Zuführung von destilliertem Wasser und Wasserstoff
- 2 = Teflon-Schlauch
- 3 = Gasauslaß
- 4 = KPG-Vorrichtung
- 5 = O-Ring
- 6 = Teflon-Stopfen
- 7 = Verschlussvorrichtung (Messing, Teflon-beschichtet)
- 8 = PVC-Halterung
- 9 = Zweite Wasserstoffzuführung zur schnelleren Entlüftung der Vorrichtung

### 3.1.5 Elektroden

Die in Abb. 3 gezeigten Elektroden bestanden aus zwei ineinander verschraubten Teflonteilen und einem Messingkern, in den das jeweilige, drahtförmige Elektrodenmetall eingelötet war. Durch einen Absatz in der Mitte des Messingkerns und durch die Schrauben am äußeren Ende, die gleichzeitig als Kontakte zu den Autoklavendurchführungen dienten, war ein festes Einpressen der Elektroden in den Konus des Zellendeckels möglich. Der untere Teflonteil der Elektrode wurde auf den Messingkern samt angelötetem Elektrodendraht aufgeschraubt. Vor dem Zusammensetzen der Teile wurde das mit großem Untermaß gebohrte Teflonstück auf 260°C erhitzt. Das Gewinde zwischen den beiden Teflonteilen der Elektrode war mit Teflonband gedichtet, das vor jeder Versuchsreihe erneuert wurde.

### 3.1.6. Elektrische Meßanordnung

Das Prinzip der elektrischen Meßanordnung ist in Abb. 5 angegeben. Mit einem Kompensationsvoltmeter a), dessen Eingangswiderstand  $> 10^{15} \Omega$  war, konnten Zellspannungen ohne Polarisation der Elektroden mit einer Genauigkeit von  $\pm 20 \mu\text{V}$  gemessen werden.

- a) Typ 630, Keithley Instruments, Cleveland, Ohio, USA
- b) Varicord 43, Photovolt Corp., New York, USA
- c) Mod. 214 A, Hewlett-Packard, Böblingen
- d) Typ 1000 T, Jaissle, Max-Planck-Institut, Stuttgart
- e) Tektronix 555, Verstärkereinschübe D und H, Zeitablenkungsgeneratoren 21 A und 22 A, Rohde und Schwarz, Karlsruhe

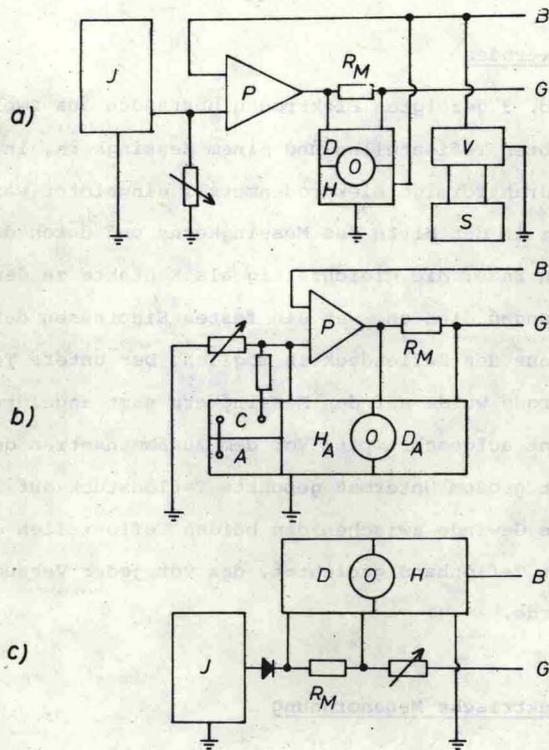


Abb. 5. Blockdiagramme der elektrischen Schaltungen

a) Potentiostatische Schaltung für Spannungsimpulse  $< 10$  ms.

b) Potentiostatische Schaltung für Spannungsimpulse  $> 10$  ms.

Als Impuls-generator wurde hier der Oszillograph (O) mit den Verstärkereinschüben ( $H_A, D_A$ ) und den Zeitablenkungsgeneratoren (A, C) verwendet. Dazu wurde mit dem Ausgangsspannungsimpuls (Gate) des Generators (C) der Sollspannungseingang des Potentiostaten (P) angesteuert.

c) Galvanostatische Schaltung

- |   |                            |
|---|----------------------------|
| A, C = Zeitablenkungsgeneratoren                  | J = Impuls-generator       |
| B = Bezugs-elektrode                              | O = Oszillograph           |
| D, H = Verstärkereinschübe                        | P = Potentiostat           |
| $D_A, H_A$ Von (A) gesteuerte Verstärkereinschübe | $R_M$ = Meßwiderstand      |
| G = Gegenelektrode                                | S = Schreiber              |
|   | V = Kompensationsvoltmeter |

Die Einstellung konstanter Potentiale wurde mit einem Schreiber b) verfolgt.

Zur Aufnahme von stationären und nichtstationären Stromspannungskurven unter potentiostatischen Bedingungen wurden Spannungsimpulse von etwa  $10 \mu\text{sec}$  bis  $10 \text{ m sec}$  Dauer aus einem Impuls-generator c) auf einen Potentiostaten d) gegeben. Das Elektrodenpotential stellte sich mit einer Anstiegszeit von wenigen  $\mu\text{sec}$  ein. Der Strom-Zeitverlauf und der ursprüngliche Spannungsimpuls wurden auf einen Zweistrahloszillographen e) gegeben und photographisch registriert. Bei höheren Stromdichten tritt im allgemeinen ein Ohmscher Spannungsabfall zwischen der Meßelektrode und der Bezugslektrode auf. Da die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion nur vom Potentialabfall in der elektrischen Doppelschicht vor der Elektrode beeinflußt wird, mußte dieser Ohmsche Spannungsabfall getrennt ermittelt werden. Dazu ist die in Abb. 5c gezeigte galvanostatische Schaltung benutzt worden. Mit einem Impuls-generator wurden Stromimpulse von wenigen  $\mu\text{sec}$  Dauer und Anstiegszeiten  $\leq 0.1 \mu\text{sec}$  erzeugt. Der gesuchte Ohmsche Widerstand ergab sich durch Extrapolation des resultierenden Potential-Zeit-Verlaufs auf die Zeit  $t = 0$ .

Zur Erzeugung potentiostatischer Impulse mit einer Impulsdauer  $> 10 \text{ ms}$  wurde die in Abb. 5b gezeigte Anordnung benutzt. Da der verwendete Zweistrahloszillograph mit zwei getrennten Generatoren zur Zeitablenkung ausgestattet war, konnte dieser gleichzeitig als Impulsgenerator und als Aufzeichnungsinstrument verwendet werden. Der Generator C konnte mit einem Triggerimpuls aus A mit beliebiger Verzögerung gegenüber A getriggert werden. Mit dem Ausgangsspannungsimpuls (Gate) des Generators C, dessen Höhe durch

einen nachgeschalteten Spannungsteiler beliebig regelbar war, wurde der Sollspannungseingang des Potentiostaten angesteuert. Die Höhe des Sollspannungsimpulses und der Strom-Zeit-Verlauf an der Elektrode wurde über die von A gesteuerten Verstärker  $D_A$  und  $H_A$  des Oszillographen gemessen. Durch die Verwendung von abgeschirmten elektrischen Leitungen, abgeschirmten Buchsen am Autoklavendeckel und die durch den Autoklavenblock gut abgeschirmte Meßzelle war die gesamte elektrische Meßeinrichtung unempfindlich gegenüber Störfeldern der Umgebung.

### 3.2. Versuchsdurchführung

Da die Meßzelle während der Versuche vollständig in Hydrauliköl eintauchte, war die Reinigung von Beginn jeder Meßreihe sehr wichtig. Es ist bekannt, daß die Adsorption organischer Stoffe die Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung stark beeinflusst<sup>31)</sup>. Deshalb wurden Zelle und Elektroden nach jedem Versuch vollständig in ihre Einzelteile zerlegt, mit Aceton von anhaftendem Öl befreit, in Chrom-Schwefelsäure gereinigt und anschließend dreimal in über Kaliumpermanganat bidestilliertem Wasser gekocht. Die Platinierung und die Silber-Silberchlorid-Schichten der Elektroden wurden jeweils erneuert.

Silber-Silberchlorid-Elektroden wurden nach verschiedenen in der Literatur angegebenen Verfahren<sup>38)</sup> hergestellt. Der Vielfalt berichteter Herstellungsmethoden wurde eine neue hinzugefügt. Auf gewandeltem Silberdraht wurde Silberoxid elektrophoretisch aus einer methanolischen Suspension bei etwa 350 V abgeschieden.

Das abgeschiedene  $\text{Ag}_2\text{O}$  wurde bei  $120^\circ\text{C}$  im Wasserstoffstrom reduziert und anschließend chloriert.

Da die Potentiale der auf verschiedene Weise hergestellten Elektroden nur geringe Differenzen in der Größenordnung von 1 mV aufwiesen und die Abweichungen der gemessenen Zellspannungen von den besten Literaturwerten ähnlich groß waren, wurde für die meisten Versuche die einfachste Herstellungsart gewählt: Silber wurde aus Silbernitratlösungen grobkristallin abgeschieden. Ein zum Schluß durch kurze hohe Stromstöße aufgebracht matter, feinkristalliner Silber Niederschlag verbesserte erfahrungsgemäß die Haftung der danach durch anodische Oxydation in verdünnter Salzsäure erzeugten Silberchloridschicht. Vor und nach der Chlorierung wurde gründlich gewaschen. Die Gold- und Silberelektroden bestanden aus Draht von 1 mm Durchmesser. Die Verunreinigungen waren  $< 10$  ppm. Die Elektrodenoberfläche betrug 0.1 bis  $0.3 \text{ cm}^2$ . Kupferelektroden wurden elektrolytisch aus schwefelsauren Kupfersulfatlösungen abgeschieden und in Salpetersäure chemisch poliert. Als Gegenelektrode diente ein 0.1 mm starkes Platinblech mit einer Oberfläche von  $4 \text{ cm}^2$ .

Zur Herstellung der Elektrolytlösungen wurde über Kaliumpermanganat bidestilliertes Wasser im Wasserstoffstrom direkt in die Meßzelle destilliert. Der verwendete Wasserstoff wurde über aktivem Kupfer nachgereinigt. Die Vorrichtung zum Füllen der Meßzelle ist in Abb. 4 dargestellt. Die Destillation wurde bei halb gefüllter Zelle unterbrochen, um Salze und Säuren und Laugen zuzusetzen. Mit der Verschlusvorrichtung, auf die der Zellendeckel mit den eingebauten Elektroden aufgesteckt war, konnte die Meßzelle in der Wasserstoffatmosphäre verschlossen werden. Die Meßzelle erhielt demnach mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck gesät-

tigte Lösungen. Die genaue Zusammensetzung der Lösung wurde nach Ende des Versuches durch chemische Analyse bestimmt und in Molalitäten (m) angegeben.

Der Sauerstoffgehalt der Elektrolytlösung ließ sich aus der Potentialdifferenz zwischen der blanken Platinelektrode (die zu diesem Zweck auch bei den thermodynamischen Messungen benützt wurde) und der platinieren Platinelektrode abschätzen<sup>39)</sup>. Die Gegenwart von Sauerstoff im Elektrolyten verursacht an der blanken Platinelektrode wesentlich größere Abweichungen vom reversiblen Wasserstoffpotential (Mischpotentialbildung) als an der platinieren Platinelektrode. Die rührabhängigen kathodischen Ströme, die zur Polarisierung der blanken Platinelektrode bis zum Potential der platinieren Elektrode benötigt wurden, waren meistens  $< 1 \mu\text{A}$ . Daraus ergibt sich eine Konzentration an reduzierbaren Verunreinigungen der Größenordnung  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  Äquiv./Liter.

#### 4. MESSERGEBNISSE

##### 4.1. Vorversuche

=====

##### 4.1.1. Die Druckabhängigkeit der Korrosion von passivem Eisen

Die stationäre Korrosionsgeschwindigkeit von passivem Eisen ist in einem weiten Bereich unabhängig vom Potential<sup>31)</sup>. In diesem Potentialbereich wurde die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit vom Druck bis 1.8 kbar gemessen. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur in 0.5 m Schwefelsäure durchgeführt. Die Elektroden mit einer Oberfläche von 0.5 cm<sup>2</sup> bestanden aus Carbonyleisen, dessen Verunreinigungen <150 ppm waren. Die Elektroden wurden, wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben, hergestellt, jedoch war der in Teflon eingepreßte Teil zusätzlich mit Araldit überzogen.

Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 6 dargestellt.

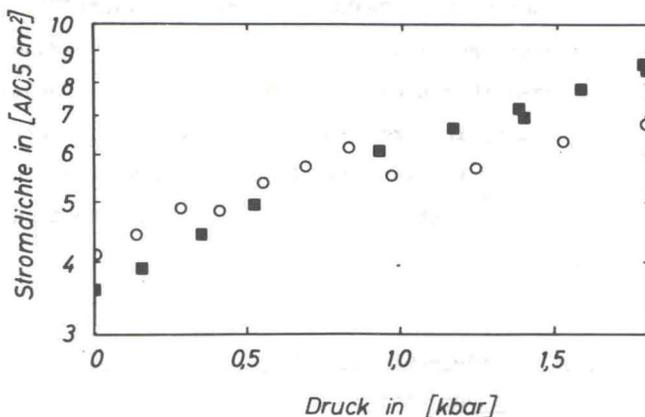


Abb. 6. Druckabhängigkeit der stationären Korrosionsgeschwindigkeit von passivem Eisen in 0.5 m Schwefelsäure

Die unterschiedlichen Symbole entsprechen zwei Meßreihen an zwei verschiedenen Elektroden.

Bis 1.8 kbar beobachtet man eine Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit  $j_K$  um etwa einen Faktor zwei, was nach

$$- RT \left( \frac{\partial \ln j_K}{\partial P} \right) = \Delta V_K^\ddagger \quad (38)$$

einem mittleren Aktivierungsvolumen  $\Delta V_K^\ddagger \approx -10 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  entspricht. Die Abbildung zeigt, daß die Messungen verhältnismäßig schlecht reproduzierbar waren. Dies ist wahrscheinlich auf die Schwierigkeiten bei der Herstellung einer hochdruckfesten Abdeckung der Elektrode zurückzuführen. Das ermittelte Aktivierungsvolumen  $\Delta V_K^\ddagger$  ist möglicherweise ein durch (22) definiertes, wahres Aktivierungsvolumen, da die Druckabhängigkeit des Korrosionsstromes in einem Bereich gemessen wurde, in dem dieser Strom unabhängig vom Potential ist. Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.3.1. ist jedoch die Deutung dieses Aktivierungsvolumens kaum möglich, da die Auflösung des passiven Eisens in sehr komplizierter Weise über mehrere Reaktionsschritte abläuft<sup>40)</sup>. Aussagen über den Reaktionsablauf kann man nur durch Anwendung spezieller Untersuchungsmethoden machen, wie vor kurzem von Heusler<sup>40)</sup> durch Experimente mit einer rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode gezeigt werden konnte. Der Anwendung einer solchen Methode unter hohen Drucken stehen momentan noch zu große technische Schwierigkeiten entgegen.

#### 4.1.2. Die Druckabhängigkeit der Oxydation von Wasserstoff an inaktivem Platin

In Kapitel 2.3.1. wurde gezeigt, daß man aus der Druckabhängigkeit potentialunabhängiger Reaktionsgrenzströme das Aktivierungs-

volumen einer chemischen Reaktion erhält. Ein potential- und rührunabhängiger Grenzstrom wurde von Vetter und Otto<sup>39)</sup> beim Studium der anodischen Überspannung des Wasserstoffs an inaktivem Platin gefunden. Der anodische Reaktionsgrenzstrom wurde mit einer Adsorptionshemmung des molekularen Wasserstoffs gedeutet.

Davon ausgehend wurde versucht, die Druckabhängigkeit der Wasserstoffoxydation an inaktivem Platin in 0.5 m Schwefelsäure zu untersuchen, um das Aktivierungsvolumen der Adsorption mit molekularem Wasserstoff zu bestimmen. Es zeigte sich jedoch, daß die von Vetter und Otto<sup>39)</sup> beschriebenen, rührunabhängigen anodischen Reaktionsgrenzströme nicht reproduziert werden konnten. Trotz verschiedener Vorbehandlungen der blanken Platin-Elektroden, wurden unter potentiostatischen Bedingungen immer rührabhängige anodische Grenzströme beobachtet, die auf eine gleichzeitige Hemmung des Antransports von molekularem Wasserstoff hinweisen. Diesen Befund zeigt Abb. 7, die eine anodische, mit und ohne Rührung gemessene Stromspannungskurve zeigt. Die Kurve wurde mit einem Polarographen mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/min aufgezeichnet. Als Meßelektrode diente eine blanke Platindrahtelektrode mit einer Oberfläche von  $0.5 \text{ cm}^2$ . Die Gegenelektrode bestand aus einem  $5 \text{ cm}^2$  großen platinieren Platinblech. Die Unpolarisierbarkeit dieser Gegenelektrode wurde gegen eine platinieren Platin-Bezugselektrode geprüft. Die Potentialabweichungen waren bei den höchsten Stromstärken  $< 2 \text{ mV}$ . Aus Abb. 7 geht hervor, daß bei Potentialen  $\geq 1.0 \text{ V}$  der in positiver Richtung ohne Rührung gemessene Grenzstrom höher ist als der mit Rührung in negativer Richtung gemessene. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Anhalten des Polarographen bei Potentialen von etwa  $+ 1.4 \text{ V}$  sich im Laufe der Zeit ein stationärer niedrigerer Wert

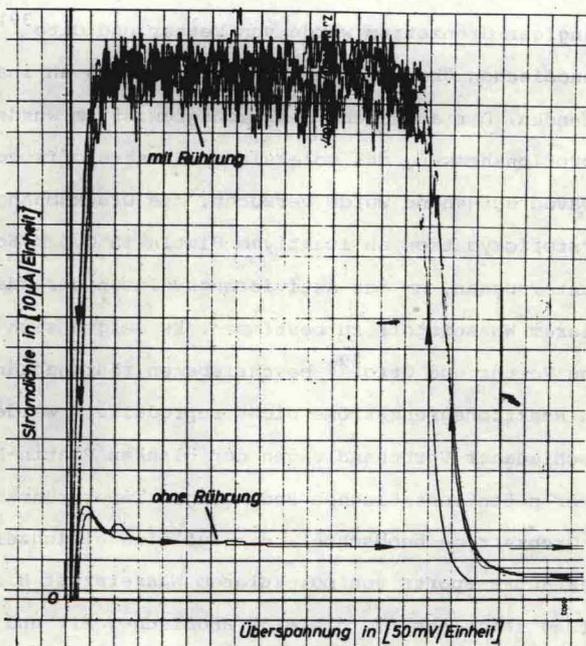


Abb. 7. Anodische Stromspannungskurven der Oxydation von Wasserstoff an blankem Platin in 0.5 m Schwefelsäure. Die Stromspannungskurven wurden in positiver Richtung mit Rührung und in negativer Richtung ohne Rührung mit einem Polarographen mit einer Geschwindigkeit von 0.1 V/min aufgezeichnet.

des Stromes einstellte, von dem aus dann mit Rührung in Richtung negativer Potentiale gemessen wurde. Es wurde auch von anderen Autoren<sup>41)</sup> bemerkt, daß der mit Rührung gemessene Grenzstrom bei Potentialen  $\geq 1.0$  V um einen Faktor 10 bis 20 niedriger ist als der Strom im Potentialbereich zwischen 0.1 und 0.8 V. Dies wurde auf die Bildung einer Oxidschicht auf dem Platin zurück-

geführt.

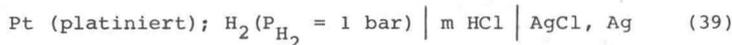
Das Ergebnis der beschriebenen eigenen Messungen ist, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Wasserstoff an der hier verwendeten blanken Platinelektrode neben einer unter Umständen vorhandenen Hemmung der Adsorption auch von der Geschwindigkeit des Antransports von molekularem Wasserstoff bestimmt wird.

Die Ermittlung des Aktivierungsvolumens der Adsorptionsreaktion erschien unter diesen Umständen und beim derzeitigen Stand der Kenntnisse als zu kompliziert, da dazu eingehende Untersuchungen über die Druckabhängigkeit der Diffusionskonstanten des molekularem Wasserstoffs notwendig gewesen wären.

4.2. Das partielle Molvolumen und die partielle molale Kom-  
pressibilität des Wasserstoffs in Elektrolytlösungen

4.2.1. In reinen Salzsäurelösungen

Die Spannung E der reversiblen Zelle



wurde in Abhängigkeit vom Druck und von der Elektrolytkonzentration gemessen und daraus das partielle Molvolumen und die partielle molale Kompressibilität  $K_{\text{H}_2}$  des gelösten Wasserstoffs bestimmt. Gl. (5) nimmt für die Zelle (39) die spezielle Form (40) an:

$$\Delta V = V_{\text{AgCl}} + \frac{1}{2} V_{\text{H}_2} - V_{\text{Ag}} - V_{\text{HCl}} \quad (40).$$

Mit (6) folgt aus (40) für die Reaktionskompressibilität

$$-\Delta K = -K_{\text{AgCl}} - \frac{1}{2} K_{\text{H}_2} + K_{\text{Ag}} + K_{\text{HCl}} \quad (41)$$

Die Molvolumina<sup>42)</sup> und die Kompressibilitäten<sup>43)</sup> der reinen festen Stoffe Ag und AgCl und die partiellen Molvolumina<sup>26,28,44,45)</sup> und die partiellen molalen Kompressibilitäten<sup>26)</sup> von Salzsäure in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentrationen waren bekannt. Die zur Rechnung verwendeten Werte für die Molvolumina und die Kompressibilitäten der festen Stoffe sind in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1 (42,43)

	$V$ [cm <sup>3</sup> ·Mol <sup>-1</sup> ]	$K \cdot 10^5$ [cm <sup>3</sup> ·Mol <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> ]
Ag	10.3	1.01
AgCl	25.8	6.2

Das partielle Molvolumen von Salzsäure in Abhängigkeit von der Konzentration wurde den sehr genauen Dichtemessungen von Wirth<sup>28)</sup> entnommen. Die Umrechnung in partielle Molvolumina ist in Abb. 8 durch Kurve I wiedergegeben. Die Messungen von Wirth stimmen bei Konzentration  $\geq 0.1$  m sehr gut mit den Ergebnissen anderer Autoren<sup>45)</sup> überein. Vergleicht man jedoch die in der Literatur angegebenen Werte für das partielle Molvolumen von Salzsäure bei unendlicher Verdünnung, so findet man Abweichungen von einigen Zehntel cm<sup>3</sup>. Die Ursache dieser Abweichungen ist, daß auf den Wert bei unend-

licher Verdünnung von verschiedenen Konzentrationsbereichen aus extrapoliert wurde.

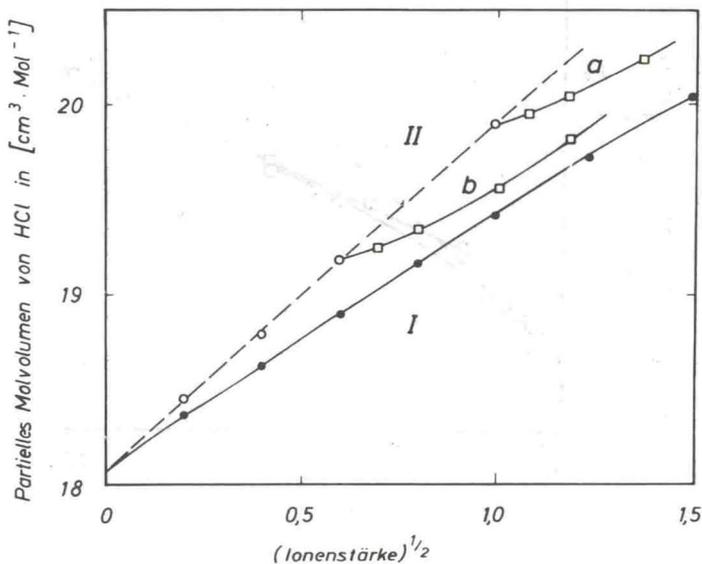


Abb. 8. Partielles Molvolumen von Salzsäure in Abhängigkeit von der Ionenstärke nach Dichtemessungen von Wirth<sup>28)</sup>.

- I = HCl-Lösungen
- II = NaCl-Lösungen
- IIa,b = NaCl/HCl-Lösungen

Die Ausgangspunkte der Kurvenäste a und b auf II geben die jeweilige konstant gehaltene Konzentration von Natriumchlorid an.

Dies wird deutlich aus Abb. 9, in der die von Wirth<sup>28)</sup> gefundenen scheinbaren partiellen Molvolumina mit neuen Daten von Dunn<sup>45)</sup> verglichen sind. Der von Wirth<sup>28)</sup> beobachtete lineare Zusammenhang

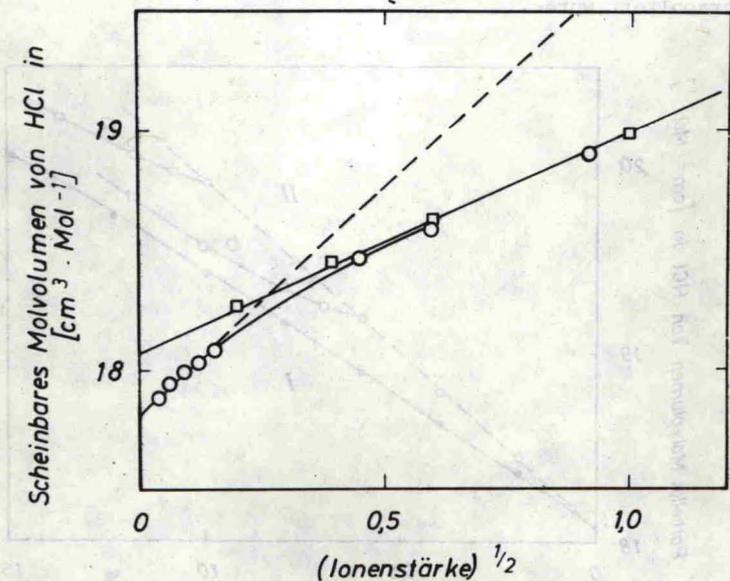


Abb. 9. Scheinbares Molvolumen von Salzsäure in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration nach dilatometrischen Messungen von Dunn<sup>45)</sup> (O) und Dichtemessungen von Wirth<sup>28)</sup> (□). (Gestrichelt: Grenzgesetz nach Debye-Hückel)

zwischen dem scheinbaren Molvolumen  $\varnothing_{V,HCl}$  und der Wurzel aus der HCl-Konzentration, entspricht den in die Tabellenwerke<sup>z.B.26)</sup> aufgenommenen Werten von  $\varnothing_{V,HCl}^0 = 18.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  für das scheinbare Molvolumen bei unendlicher Verdünnung, und  $S_{V,HCl} = 0.95$  für die Steigung der empirischen Gleichung<sup>24)</sup>

$$\varnothing_V = \varnothing_V^0 + S_V \sqrt{c} \quad (42)$$

Die in Abb. 9 gestrichelt eingezeichnete Gerade entspricht der theoretischen Grenzneigung für die Konzentrationsabhängigkeit des

scheinbaren Molvolumens aller 1:1 Elektrolyte, die von Redlich und Rosenfeld<sup>46)</sup> auf der Grundlage der Debye-Hückel-Theorie abgeleitet wurde. Die theoretische Grenzneigung wird erwartungsgemäß nur bei Konzentrationen  $\leq 10^{-4}$  m beobachtet. Neuere Messungen von Vaslow<sup>47)</sup> in Alkalichloridlösungen bis zu Konzentrationen von etwa 4 m wiesen darauf hin, daß die von Wirth<sup>28)</sup> angegebene empirische Neigung  $S_V$  bei Konzentrationen  $\geq 1.5$  m nicht mehr gültig ist.

Betrachtet man alle von verschiedenen Autoren<sup>28,45,47)</sup> für verschiedene Konzentrationsbereiche mitgeteilten experimentellen Ergebnisse, so kann man die Abhängigkeit der scheinbaren Molvolumina der 1:1-Elektrolyte von der Wurzel aus der Elektrolytkonzentration bis zu etwa 4 m so darstellen, daß sich drei lineare Bereiche verschiedener Steigung ergeben. Das könnte auf eine konzentrationsabhängige Reorganisation der Solvathülle der Ionen zurückzuführen sein.

Die an der Zelle (39) bei Atmosphärendruck in Lösungen verschiedener Salzsäureaktivität gemessenen Spannungen führten auf ein Normalpotential, das systematisch etwa 2 mV kleiner als der Literaturwert<sup>16,26,48)</sup> war. Dieser systematische Fehler ließ sich auf die Wirkung zweier Ursachen zurückführen, nämlich auf die irreversible Reduktion des Silberchlorids durch Wasserstoff<sup>48)</sup> und darauf, daß der Wasserstoffpartialdruck nicht genau  $P = 1$  bar, sondern oft kleiner war. Der Wasserstoffpartialdruck nahm mit der Zeit nach Herstellung der Lösung laufend ab, weil Wasserstoff durch die Teflonzelle in das Hydrauliköl im Autoklaven diffundierte. Dadurch sank die Zellspannung im Laufe der Zeit, jedoch so langsam, daß der Effekt innerhalb der zur Messung der Druckabhängigkeit notwendigen Zeit vernachlässigt werden konnte.

Da sich der Sauerstoff nie völlig aus der Lösung ausschließen läßt, könnte die Zellspannung auch durch die Reaktion des Sauerstoffs an der Wasserstoffelektrode herabgesetzt werden. Dieser Einfluß ist sicher vernachlässigbar, da die Austauschstromdichte der reversiblen Wasserstoffelektrode am platinieren Platin um mehrere Größenordnungen höher war als die Stromdichte zur Reduktion von Sauerstoff.

Statistische Schwankungen des aus den Experimenten ermittelten Normalpotentials lagen bei  $\pm 1$  mV. Diese Schwankungen entsprachen der Genauigkeit, mit der die Zusammensetzung der Lösung bekannt war. Die Druckabhängigkeit der Zellspannung war bei konstanter Zusammensetzung des Elektrolyten innerhalb der Meßgenauigkeit von dem Unterschied zwischen der gemessenen Zellspannung und der aus den Literaturdaten und der Lösungszusammensetzung berechneten Zellspannung unabhängig.

Als Beispiel für die Änderungen der Zellspannungen mit dem Druck sind in Abb. 10 die Ergebnisse von drei Messungen in 0.02 m, 0.405 m und 0.815 m HCl-Lösungen dargestellt. Das für (39) geltende Reaktionsvolumen erhält man nach (5) aus der Neigung der gemessenen Beziehung  $E(P)$ . Die Abbildung zeigt, daß die Neigung und damit  $\Delta V$  vom Druck abhängen. Daraus ergibt sich nach (6) die Reaktionskompressibilität  $\Delta K$ . Aus den Grenzneigungen der abgebildeten Kurven bei  $P = 1$  bar erhält man die für Normaldruck geltenden Reaktionsvolumina  $\Delta V_1$  der Reaktion (39) in Abhängigkeit von den drei Elektrolytkonzentrationen. Für die Faraday-Konstante  $F$  und für  $n$  wurden die Werte  $F = 965.52 \text{ l}\cdot\text{bar}\cdot\text{V}^{-1}$  und  $n = 1$  in (5) eingesetzt. Mit den gefundenen Reaktionsvolumina und den bei den jeweiligen Konzentrationen bekannten Größen  $V_{\text{HCl}}$ ,  $V_{\text{Ag}}$  und  $V_{\text{AgCl}}$  kann man aus (40) das gesuch-

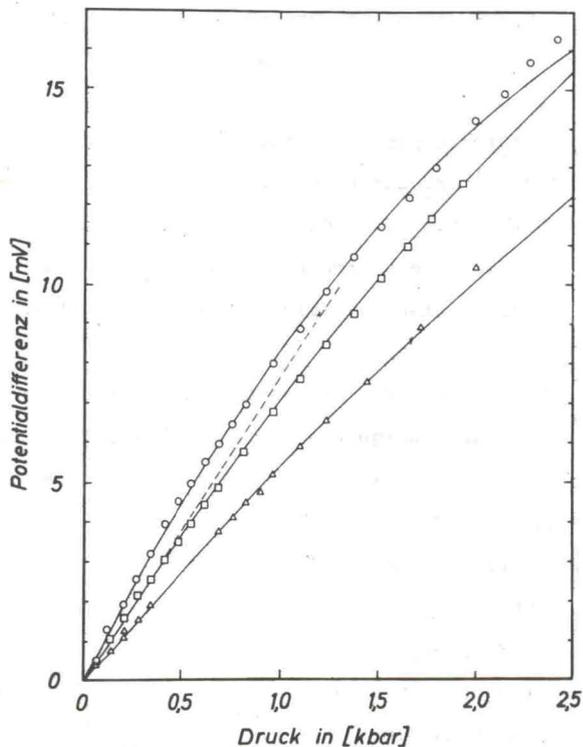


Abb. 10. Die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung der Zelle (39) bei verschiedenen Drücken und der Zellspannung bei Atmosphärendruck

(O) 0.02 m HCl, (□) 0.405 m HCl, (Δ) 0.815 m HCl

Die ausgezogenen Kurven sind nach (47) mit  $\overline{\Delta K}$  berechnet.

te partielle Molvolumen  $V_{H_2}$  des gelösten Wasserstoffs bei  $P = 1$  bar berechnen.

In Abb. 10 ist als Beispiel die Grenzneigung bei  $P = 1$  bar für die in 0.405 m HCl-Lösung gemessene Kurve eingezeichnet. Aus ihr folgt ein Reaktionsvolumen  $\Delta V_1 = 7.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ , mit dem sich aus (40) das partielle Molvolumen des Wasserstoffs zu  $V_{\text{H}_2} = 21.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  errechnet. Für die partiellen Molvolumina von Silber und Silberchlorid wurden die in Tab. 1 angegebenen Werte benutzt. Das für eine Konzentration von  $m_{\text{HCl}} = 0.405 \text{ m}$  geltende partielle Molvolumen von Salzsäure  $V_{\text{HCl}} = 18.95 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  wurde aus Abb. 8 entnommen.

Der Fehler, den man macht, wenn man die Reaktionsvolumina  $\Delta V_1$  aus den Grenzneigungen bei  $P = 1$  bar auf graphischem Wege ermittelt, beträgt etwa  $\pm 2,5 \%$ . Genauere Verfahren zur Bestimmung von  $\Delta V_1$  werden weiter unten beschrieben. Damit ergibt sich  $\Delta V_1$  auf etwa  $\pm 1,5 \%$  genau.

Abb. 11 zeigt die partiellen Molvolumina des Wasserstoffs bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten. Bis zu Konzentrationen von knapp 1 m wird eine lineare Beziehung beobachtet. Die Extrapolation der Geraden auf verschwindende Elektrolytkonzentration führt zum partiellen Molvolumen des Wasserstoffs in reinem Wasser  $V_{\text{H}_2}^0 = 24.5 (\pm 0.5) \text{ cm}^3 / \text{Mol}$ . Dieser Wert kann mit dem von Krichevsky und Ilyinskaja<sup>49)</sup> dilatometrisch bestimmten Wert  $V_{\text{H}_2}^0 = 26 \text{ cm}^3 / \text{Mol}$  verglichen werden, der schätzungsweise auf  $\pm 5 \%$  genau ist.

Das partielle Molvolumen des Wasserstoffs in Abhängigkeit vom Druck und die partielle molale Kompressibilität des Wasserstoffs ergeben sich nach (41) aus der Reaktionskompressibilität  $\Delta K$ . Die Reaktionskompressibilität von (39) wird im wesentlichen durch die Kompressibilitäten des Wasserstoffs und der Salzsäure bestimmt. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte für die Kompressibi-

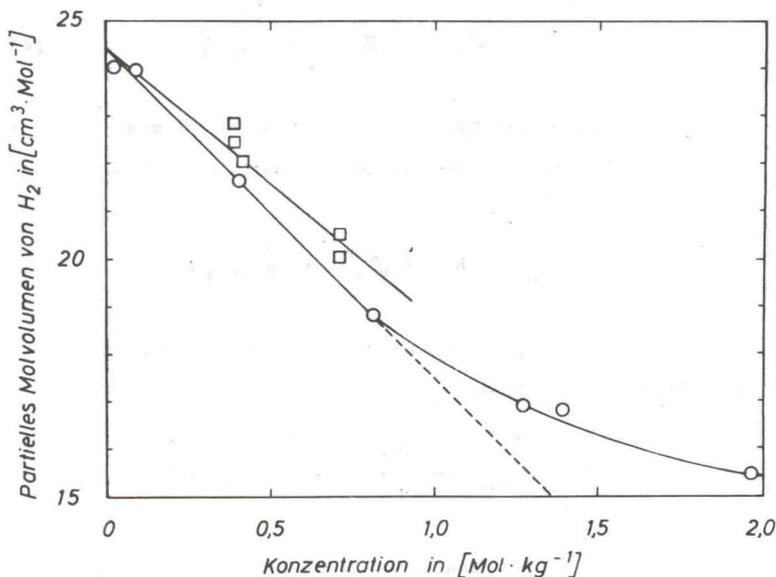


Abb. 11. Das partielle Molvolumen von gelöstem Wasserstoff bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration (O) Salzsäure, (□) Natriumchlorid-Salzsäure, wobei  $m_{\text{HCl}} \ll m_{\text{NaCl}}$

litäten von Silber und Silberchlorid liegen um etwa zwei Größenordnungen niedriger als die von Wasserstoff und Salzsäure und können deshalb praktisch vernachlässigt werden. Die Kompressibilität von Wasserstoff ergibt sich demnach aus (41), wenn  $\Delta K$  und die Kompressibilität von Salzsäure bekannt sind.

Die scheinbaren molalen Kompressibilitäten von Salzsäure in Abhängigkeit von der Konzentration werden durch die

empirische Gleichung<sup>24)</sup>

$$\phi_K = \phi_K^o + S_K \sqrt{c} \quad (43)$$

beschrieben, die bis zu Konzentrationen von 1 m als gültig anzusehen ist. Die partielle molale Kompressibilität wurde mit der Beziehung

$$K = \phi_K^o + \frac{3}{2} S_K \sqrt{c} \quad (44)$$

berechnet. Gl. (44) folgt näherungsweise aus der Differentiation der exakten Beziehung

$$v = \phi_V + \left[ \frac{1000 - c \phi_V}{2000 + c^{3/2} \partial \phi_V / \partial \sqrt{c}} \right] c^{1/2} \frac{\partial \phi_V}{\partial \sqrt{c}} \quad (45)$$

nach dem Druck unter Beachtung von (43) und (6). Gl. (45) ist von Geffken<sup>50)</sup> angegeben worden. Für die scheinbare molale Kompressibilität von Salzsäure, die bei unendlicher Verdünnung mit der partiellen molalen Kompressibilität identisch ist, wurde der von Harned und Owen<sup>24)</sup> angegebene Wert  $\phi_{K,HCl}^o = -0.83 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ bar}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$  und für die Steigung in (44) der Wert  $S_{K,HCl} = 0.3 \cdot 10^{-3}$  verwendet.

Zur Ermittlung der Reaktionskompressibilität aus der Druckabhängigkeit der Zellspannung sind zwei verschiedene Wege eingeschlagen worden. Zunächst wurde versucht, die experimentell gefundene Beziehung  $E(P)$  näherungsweise mit Hilfe einer vom Druck unabhängigen "mittleren" Reaktionskompressibilität  $\bar{\Delta K}$  zu erklären. Ein Hinweis, daß diese Annahme unter Umständen eine brauchbare erste Näherung für den in Frage kommenden Druckbereich bis 2.5 kbar darstellt, ergab sich aus neueren Ar-

beiten von Lord Wynne-Jones et al.<sup>51,52</sup>), die sich mit der Druckabhängigkeit von Dissoziationsgleichgewichten schwacher Säuren und Basen beschäftigt. Wenn man die aus Gl. (5) und (6) folgende Beziehung

$$n \cdot F \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right) = \Delta V = \Delta V_1 - \overline{\Delta K} (P - 1) \quad (46)$$

von 1 bis P bar integriert, so folgt

$$n \cdot F (E_p - E_1) = \Delta V_1 (P-1) - \frac{1}{2} \overline{\Delta K} (P-1)^2 \quad (47)$$

Dividiert man (47) durch (P-1), so ergibt sich

$$n \cdot F \frac{(E_p - E_1)}{(P-1)} = \Delta V_1 - \frac{1}{2} \overline{\Delta K} (P-1) \quad (48)$$

Wenn man gemäß (48)  $n \cdot F \frac{(E_p - E_1)}{(P-1)}$  gegen (P-1) aufträgt, so müßte sich bei druckunabhängigen Kompressibilitäten eine Gerade der Steigung  $-\frac{\overline{\Delta K}}{2}$  ergeben. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate bei P = 1 bar entspricht nach (48) dem Reaktionsvolumen  $\Delta V_1$ .

Ein Beispiel für die Bestimmung von  $\overline{\Delta K}$  und  $\Delta V_1$  nach diesem Verfahren zeigt Abb. 12. Die Meßpunkte in Abb. 12 entsprechen den Meßpunkten der mittleren Kurve in Abb. 10. Die eingezeichnete Gerade durch die achtzehn Meßpunkte wurde mit der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine ermittelt.

Die größere Streuung der Meßpunkte bei Drucken  $P \lesssim 0.5$  kbar ist durch die an sich relativ kleine Meßunsicherheit in der Potentialmessung von etwa  $\pm 0.1$  mV bedingt, die sich jedoch bei kleinen Drucken und kleinen Differenzen  $(E_p - E_1)$  naturgemäß wesentlich stärker bemerkbar macht.

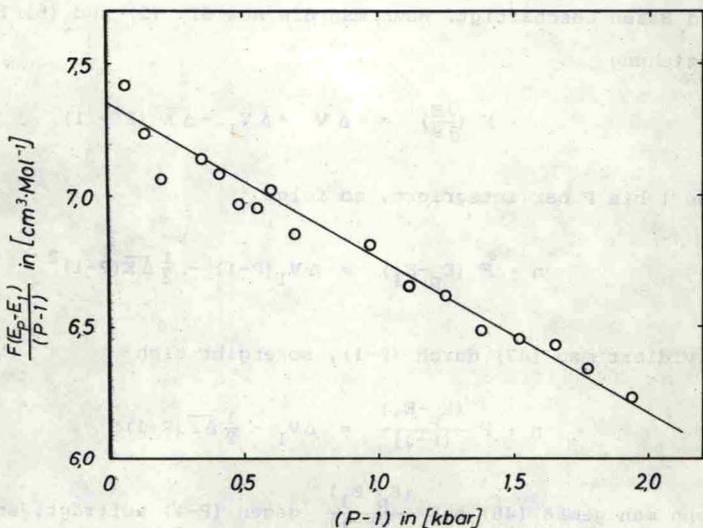


Abb. 12. Ermittlung des Reaktionsvolumens  $\Delta V_1$  und der Reaktionskompressibilität  $\overline{\Delta K}$  aus der Druckabhängigkeit der Zellspannung der Zelle (39) nach (48) für 0.405 m Salzsäure.

Die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Gerade schneidet bei  $P = 1$  bar die Ordinate bei  $\Delta V_1 = 7.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ . Die doppelte Steigung der Geraden ergibt  $\overline{\Delta K} = 1.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1}$ .

Mit den aus Abb. 12 erhaltenen Werten für  $\Delta V_1$  und  $\overline{\Delta K}$  ist die mittlere ausgezogene Kurve in Abb. 10 berechnet worden. Die eingezeichnete Grenzneigung bei  $P = 1$  bar entspricht dem aus Abb. 12 entnommenen Wert für  $\Delta V_1$ . Die berechnete Kurve und die Grenzneigung stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit gut mit den experimentellen Werten überein. Dasselbe gilt für die untere

Kurve in Abb. 10, die einer Messung in 0.815 m HCl-Lösung entspricht. Daraus kann man schließen, daß sich in diesem Druck- und Konzentrationsbereich die experimentell gefundene Druckabhängigkeit der Zellspannung im Rahmen der Meßgenauigkeit durch (47), d.h. mit druckunabhängigen Kompressibilitäten beschreiben läßt. Es zeigte sich jedoch, daß dies für Konzentrationen  $m_{\text{HCl}} \lesssim 0.4$  m nicht mehr zutrifft. Als Beispiel ist die beste Anpassung einer mit einer druckunabhängigen Reaktionskompressibilität berechneten Kurve an die experimentellen Werte in der oberen Kurve in Abb. 10 für eine 0.02 m HCl-Lösung dargestellt. Bei niedrigen Konzentrationen und hohen Drucken  $\gtrsim 2$  kbar treten signifikante Abweichungen der berechneten Kurve von dem Meßpunkten auf.

In Abb. 13 sind die mit  $\overline{\Delta K}$  gewonnenen "mittleren" partiellen molalen Konzentrationen  $\overline{K}_{\text{H}_2}$  des gelösten Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration aufgetragen. Aus Abb. 13 geht hervor, daß die partielle molale Kompressibilität des gelösten Wasserstoffs mit der Elektrolytkonzentration relativ stark abnimmt. Die Kompressibilität wird bei hohen Konzentrationen, bei denen das partielle Molvolumen des Wasserstoffs nahezu konzentrationsunabhängig ist, sehr klein gegenüber der Kompressibilität in reinem Wasser. Die Kompressibilität des Wasserstoffs in konzentrierten Elektrolytlösungen nähert sich einem Wert von  $\overline{K}_{\text{H}_2} \approx 0$ .

Für geringe Elektrolytkonzentrationen und hohe Drucke ist es nicht mehr zulässig, mit einer druckunabhängigen Reaktionskompressibilität  $\overline{\Delta K}$  zu rechnen. Um die Kompressibilität von Wasserstoff bei Atmosphärendruck angeben zu können, müßte die Druckabhängigkeit der Kompressibilitäten aller anderer Reak-

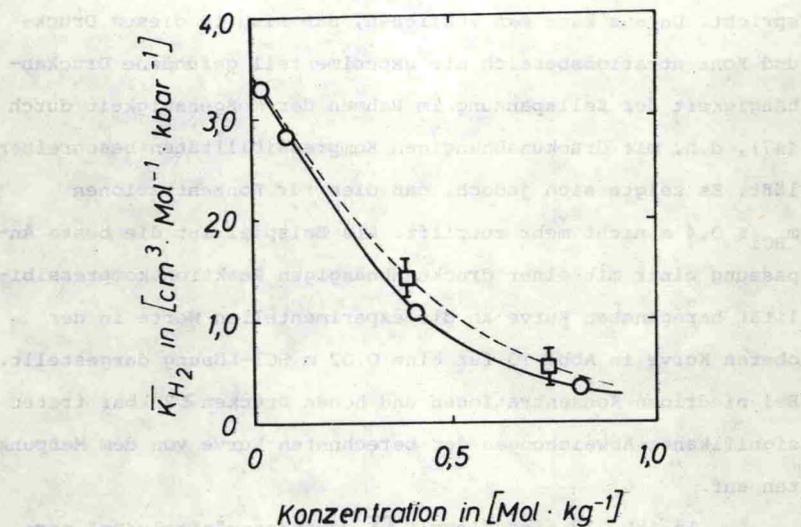


Abb. 13. Die "mittlere" partielle molale Kompressibilität von gelöstem Wasserstoff in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration ( $\circ$ ), bzw. von der HCl/NaCl-Konzentration ( $\square$ ), wobei  $m_{HCl} \ll m_{NaCl}$ .

tionspartner von (39) bekannt sein. Da dies nicht der Fall ist, wurde versucht, die gefundene Druckabhängigkeit der Zellspannung mit einer empirischen Gleichung zu beschreiben, die von Tait<sup>53)</sup> für Wasser entdeckt wurde und die von Gibson<sup>54)</sup> für Elektrolytlösungen durch Einführen eines weiteren Parameters erweitert wurde. Die Grundlage dieser Erweiterung ist eine Hypothese von Tammann<sup>55)</sup>, die aussagt, daß in Gegenwart eines Elektrolyten das Lösungsmittel sich so verhält, als ob es zusätzlich zum Atmosphärendruck einem "inneren Druck"  $P_e$  unter-

worfen wäre.  $P_e$  hängt von der Art und von der Konzentration des Elektrolyten, aber in erster Näherung nicht vom äußeren Druck ab.

Mit der sogenannten Tait-Gibson-Beziehung haben Owen und Brinkley<sup>25)</sup> die Druckabhängigkeit von Reaktionsvolumina und Reaktionskompressibilitäten von Dissoziationsgleichgewichten berechnet. Mangels zuverlässiger experimenteller Daten konnten die Berechnungen jedoch von Owen und Brinkley nicht geprüft werden.

Für die Druckabhängigkeit von Zellspannungen ergibt sich mit der Tait-Gibson-Beziehung die in Kapitel 2.1. angegebene Gleichung (8), die für unendliche Verdünnung gilt. Für beliebige Elektrolytkonzentrationen gilt für die Kompressibilität beim Druck  $P$ <sup>25)</sup>:

$$K_P = K_1 \left[ \frac{B + P_e + 1}{B + P_e + P} \right]^2 \quad (49)$$

und nach Integration und unter Beachtung von (5)

$$n \cdot F (E_P - E_1) = \Delta V_1 (P-1) - \Delta K_1 \left[ (B+P_e+1)(P-1) - (B+P_e+1)^2 \cdot \ln \left( \frac{B + P_e + P}{B + P_e + 1} \right) \right] \quad (50)$$

$B$  ist der bereits in Kapitel 2.1. angegebene druckunabhängige Parameter der ursprünglichen Tait-Beziehung<sup>53)</sup>, der für verschiedene Lösungsmittel unterschiedliche Werte annimmt<sup>24)</sup>.

Der Parameter  $P_e$  ist von Gibson<sup>54)</sup> für viele Salze in Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt worden.  $P_e$  ist annähernd proportional der Konzentration und der Ladung der Ionen. Für 2:1- und 2:2-Elektrolyte ergeben sich im allgemeinen etwa doppelt so große Quotienten  $dP_e/dm$  wie für 1:1-Elektrolyte.

In Abb. 14 sind die Meßergebnisse der Druckabhängigkeit der Zellspannungen bei verschiedenen Konzentrationen dar-

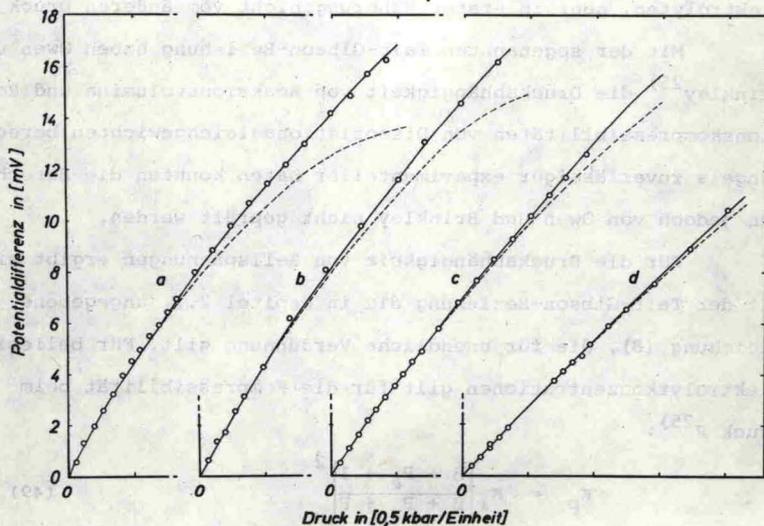


Abb. 14. Die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung der Zelle (39) bei verschiedenen Drucken und der Zellspannung bei Atmosphärendruck.

(a) 0.02 m HCl, (b) 0.087 m HCl, (c) 0.405 m HCl, (d) 0.815 m HCl.

Die ausgezogenen Kurven wurden mit der Tait-Gibson-Beziehung (50) berechnet. Die gestrichelten Kurven wurden nach (47) mit den in (50) verwendeten Werten für  $\Delta K_1$  berechnet.

gestellt. Bis auf die Messung in 0.087 m HCl-Lösung entsprechen die Meßkurven denen in Abb. 10. Im Unterschied zu Abb. 10 sind jedoch die berechneten Kurven in Abb. 14 mit (50) ermittelt worden. Für die Rechnung wurden dieselben Reaktionsvolumina  $\Delta V_1$  wie in Abb. 10 verwendet. Die Werte für  $\Delta K_1$  wurden so gewählt,

daß sich die bestmögliche Anpassung an die Meßwerte ergab. Der Parameter  $P_e$  in (50) war für Salzsäure nicht bekannt. Für den hier interessierenden Konzentrationsbereich bis  $m_{\text{HCl}} \sim 1 \text{ m}$  ergab sich jedoch, daß selbst mit den höchsten von Gibson<sup>54)</sup> für 1:1-Elektrolyte angegebenen  $P_e$ -Werten ( $P_e \approx 0.6 \text{ kbar}$  für 1 m Natronlauge) die nach (50) mit und ohne Berücksichtigung von  $P_e$  errechneten Kurven um maximal 0.5 % voneinander abwichen.

Abb. 14 zeigt, daß sich im Gegensatz zu Abb. 10 die Experimente bei allen Drucken und Konzentrationen sehr gut mit der empirischen Tait-Gibson-Beziehung beschreiben lassen. Die ursprünglich für Zweistoffsysteme Lösungsmittel/Elektrolyt angegebene Beziehung läßt sich auf das hier vorliegende Dreistoffsystem Wasser/Elektrolyt/gelöstes Gas anwenden. Die Tait-Gibson-Beziehung gilt also auch für kleine Elektrolytkonzentrationen und vernachlässigbare  $P_e$ -Werte von Nichtelektrolyten. Die gestrichelten Kurven in Abb. 14 sind nach (47) berechnet worden. Jedoch wurde statt  $\bar{\Delta K}$  die Reaktionskompressibilität  $\Delta K_1$  eingesetzt. Diese Kurven zeigen, daß mit wachsender Elektrolytkonzentration die Beziehung  $E(P)$  durch eine druckunabhängige Kompressibilität  $\Delta K_1$  in einem wachsenden Druckbereich beschrieben wird. Bei Konzentrationen  $m_{\text{HCl}} > 0.4 \text{ m}$  lassen sich die Experimente innerhalb der Meßgenauigkeit bis  $P = 2.5 \text{ kbar}$  sowohl durch (47) als auch durch (50) gleich gut darstellen, weil die Kompressibilitäten bei hohen Elektrolytkonzentrationen relativ klein sind.

Die partielle molale Kompressibilität  $K_{\text{H}_2}$  des Wasserstoffs bei Atmosphärendruck ist in Abb. 15 in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration aufgetragen. Der Vergleich mit Abb. 13 zeigt, daß in Abb. 15 für  $K_{\text{H}_2}$  bei niedrigen Konzentrationen etwa um einen Faktor 1.5 höhere Werte gefunden werden. Bei einer Konzentration

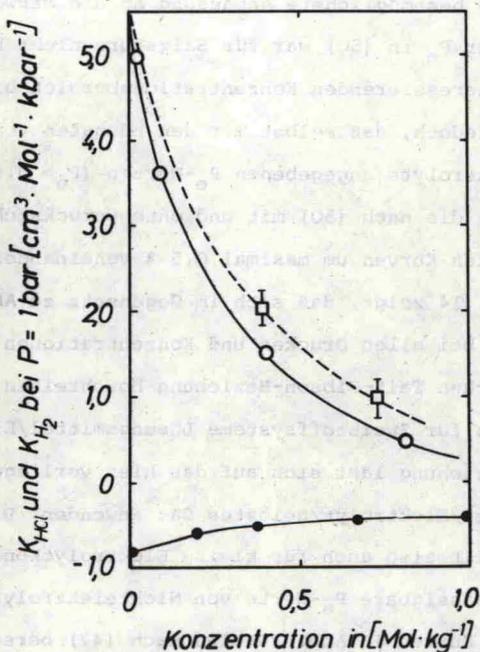


Abb. 15. Partielle molale Kompressibilität von gelöstem Wasserstoff bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration (○), bzw. von der NaCl/HCl-Konzentration (□), wobei  $m_{HCl} \ll m_{NaCl}$ .

Partielle molale Kompressibilität von Salzsäure (●) in Abhängigkeit von der Konzentration, berechnet nach (44) aus Literaturdaten.

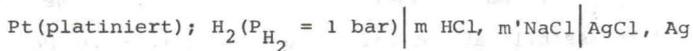
von  $m_{HCl} \approx 1 \text{ m}$  werden die Differenzen  $K_{H_2} - \bar{K}_{H_2}$  sehr klein. Die Extrapolation von  $K_{H_2}$  auf eine unendlich verdünnte Elektrolytlösung läßt sich in Abb. 15 nicht sicher durchführen. Eine Abschätzung ergibt für  $K_{H_2}^0$  einen Wert von  $K_{H_2}^0 \approx 5.5 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ .

Die Konzentrationsabhängigkeit von  $K_{H_2}$  folgt in dem Konzentrationsbereich, in dem die Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden, weder einem Wurzelgesetz wie (44), das für die Kompressibilität von Elektrolytlösungen gilt, noch einer linearen Beziehung, wie sie für reine Nichtelektrolytlösungen zum Teil gefunden wurde<sup>24)</sup>.

In Abb. 15 ist zum Vergleich die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molalen Kompressibilität von Salzsäure aufgetragen. Man sieht, daß für alle Konzentrationen  $K_{HCl}$  stets klein gegen  $K_{H_2}$  ist und folglich  $\Delta K_1$  im wesentlichen durch  $K_{H_2}$  bestimmt wird.

#### 4.2.2. In gemischten Salzsäure/Natriumchloridlösungen

Die in Kapitel 4.2.1. beschriebenen Untersuchungen wurden auch an der reversiblen Zelle



durchgeführt. Für das Reaktionsvolumen dieser Zelle gilt ebenfalls (40). Voraussetzung für die Bestimmung von  $V_{H_2}$  ist jedoch die Kenntnis des partiellen Molvolumens von Salzsäure in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration, bzw. von der Ionenstärke des gemischten Elektrolyten. Die notwendigen Daten konnten wiederum den Arbeiten von Wirth<sup>28)</sup> entnommen werden, die offenbar bis heute die einzigen Messungen von Partialvolumina in gemischten Elektrolyten sind. Kurve II in Abb. 8 zeigt die von Wirth aus Dichtemessungen erhaltenen Werte. Die gestrichelte Gerade verbindet die Werte für das Partialvolumen von Salzsäure bei unend-

licher Verdünnung in Lösungen bestimmter NaCl-Konzentration. Die Kurvenäste II a, b beschreiben die Veränderung des Partialvolumens von Salzsäure mit der HCl-Konzentration bei einer konstanten Konzentration an Natriumchlorid. Abb. 8 zeigt, daß das Partialvolumen von Salzsäure in NaCl-Lösungen größer ist als in reinen HCl-Lösungen. Die in der Zelle (51) verwendeten Mischelektrolyte waren etwa 0.07 m an Salzsäure, so daß für die verwendeten Mischungen verschiedener NaCl-Konzentration das Partialvolumen von Salzsäure mit Hilfe der Kurven II bzw. II a, b in Abb. 8 mit einer Genauigkeit von etwa  $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  angegeben werden konnte.

Über die Kompressibilitäten in Mischelektrolyten sind keine Untersuchungen bekannt. Man kann die Kompressibilitäten jedoch nach zwei verschiedenen Methoden abschätzen. Die zur Bestimmung von  $K_{H_2}$  nach (41) notwendige Konzentrationsabhängigkeit der Kompressibilität von Salzsäure in NaCl-Lösungen kann man aus (44) ermitteln, wenn man an Stelle von c die Ionenstärke der Mischung einsetzt und den für Salzsäure geltenden empirischen Faktor  $S_{K,HCl}$  verwendet. Dabei wird die Voraussetzung gemacht, daß die Kompressibilität von Salzsäure von der HCl- und NaCl-Konzentration in gleicher Weise beeinflußt wird. Aus den von Gibson<sup>54)</sup> für 1:1-Elektrolyte ermittelten  $P_e$ -Werten geht hervor, daß dies nur eine relativ grobe Näherung darstellt. Die  $P_e$ -Werte hängen stark von der Art des Salzes ab. Dies wirkt sich jedoch nur bei hohen Elektrolytkonzentrationen aus, für die nicht mehr gilt  $P_e \ll B$ .

Wenn man andererseits die Annahme macht, daß durch den Zusatz von Natriumchlorid zu einer HCl-Lösung ein "innerer Druck"  $P_e$  erzeugt wird, der sich auf Salzsäure wie ein äußerer Druck P auswirkt, kann man mit (7) für die Kompressibilität  $K_{HCl}^{O,*}$  von

Salzsäure in unendlich verdünnter HCl-Lösung und endlicher NaCl-Konzentration schreiben<sup>25)</sup>:

$$K_{\text{HCl}}^{\text{O}*} = K_{\text{HCl}}^{\text{O}} \left[ \frac{B + 1}{B + P_{e, \text{NaCl}}} \right] \quad (52).$$

Die beiden Methoden führen auf etwas unterschiedliche Werte für  $K_{\text{HCl}}$ . Wie stark sich diese Unterschiede auf die Ermittlung von  $\overline{K}_{\text{H}_2}$  bzw.  $K_{\text{H}_2}$  auswirken, wird auf S.68 näher erläutert.

Die theoretischen Zellspannungen von (51) bei Atmosphärendruck wurden nach

$$E = E_{\text{O}} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{HCl}}'^2 \cdot m_{\text{HCl}} (m_{\text{HCl}} + m_{\text{NaCl}}) \quad (53)$$

berechnet. Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\text{HCl}}'$  in der gemischten Lösung wurde die Harnedsche Regel

$$\log \gamma_{\text{HCl}}' = \log \gamma_{\text{HCl}} - \beta \cdot m_{\text{NaCl}} \quad (54)$$

benutzt, die für HCl/NaCl-Mischungen im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 3 m gültig ist<sup>24)</sup>. In (54) ist  $\gamma_{\text{HCl}}$  der Aktivitätskoeffizient der reinen HCl-Lösung. Für  $\beta$  wurden die von Harned<sup>24)</sup> angegebenen Werte verwendet. Zur Umrechnung der aus den Analysen folgenden Molaritäten in Molalitäten wurde näherungsweise die Dichte der reinen NaCl-Lösung verwendet.

In Abb. 16 ist die Druckabhängigkeit der Zellspannung von (51) für zwei HCl,NaCl-Gemische mit den Gesamtkonzentrationen 0.393 m und 0.728 m aufgetragen. Die HCl-Konzentration war jeweils  $m_{\text{HCl}} \approx 0.07$  m. Wie bei reinen HCl-Lösungen ließen sich in diesem Konzentrationsbereich die Experimente innerhalb der Meß-

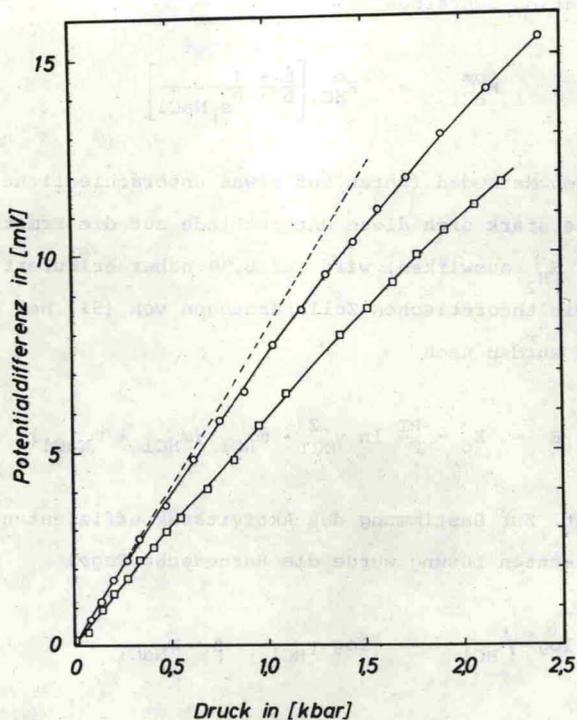


Abb. 16. Die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung der Zelle (51) bei verschiedenen Drucken und der Zellspannung bei Atmosphärendruck.

(O) 0.069 m HCl + 0.322 m NaCl, (□) 0.077 m HCl + 0.642 m NaCl.

Die bei  $P = 1$  bar gestrichelt eingezeichnete Grenzneigung entspricht einem Reaktionsvolumen  $\Delta V_1 = 7.82 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ .

Die ausgezogenen Kurven sind nach (47) mit  $\overline{\Delta K}$  berechnet.

genauigkeit sowohl durch (47) als auch mit der Tait-Gibson-Beziehung (50) beschreiben.

Die durchgezogenen Kurven in Abb. 16 sind mit (47) berechnet. Für  $\Delta V_1$  und  $\overline{\Delta K}$  wurden die Werte eingesetzt, die sich ergeben, wenn man  $\frac{F(E_p-E_1)}{(p-1)}$  gegen  $(p-1)$  aufträgt. Eine solche Auftragung ist für die obere Kurve in Abb. 16 in Abb. 17 dargestellt. Die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Gerade führt

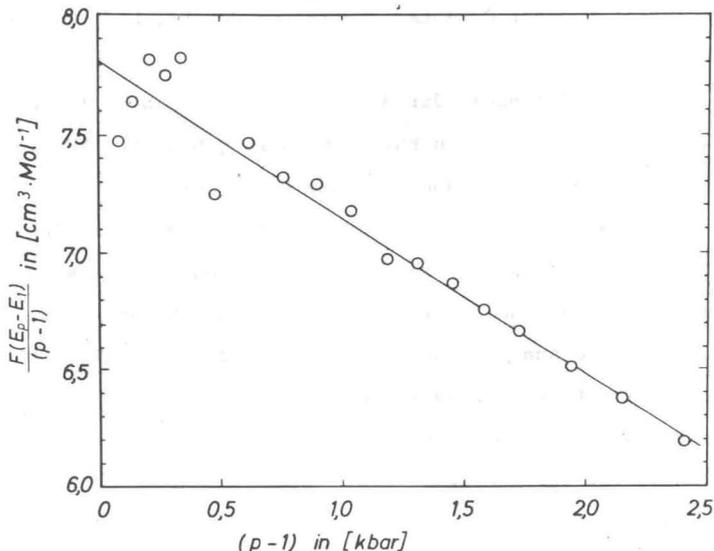


Abb. 17. Ermittlung des Reaktionsvolumens  $\Delta V_1$  und der Reaktionskompressibilität  $\overline{\Delta K}$  aus der Druckabhängigkeit der Zellspannung der Zelle (51) nach (48) für 0.32 m NaCl + 0.07 m HCl.

Die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Gerade schneidet bei  $P = 1$  bar die Ordinate bei  $\Delta V_1 = 7.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ .

Die doppelte Neigung der Geraden ergibt  $\overline{\Delta K} = 1.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ .

auf  $\Delta V_1 = 7.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  und  $\overline{\Delta K} = 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ .

Mit diesen Werten wurde die obere Kurve in Abb. 16 berechnet. Die gestrichelt eingezeichnete Grenzneigung bei  $P = 1 \text{ bar}$  entspricht dem aus Abb. 17 ermittelten Wert für  $\Delta V_1$ .

Aus den auf diese Weise bestimmten Reaktionsvolumina und Reaktionskompressibilitäten erhält man das partielle Molvolumen und die partielle molale Kompressibilität des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration des HCl, NaCl-Mischelektrolyten.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 11 und Abb. 13 jeweils durch die oberen Kurven wiedergegeben. Die Abbildungen zeigen, daß das Molvolumen und die Kompressibilität von Wasserstoff in NaCl-Lösungen mit einem kleinen Anteil Salzsäure ein wenig größer ist als in reinen HCl-Lösungen. Die in Abb. 13 angegebene Unsicherheit für die Kompressibilität von Wasserstoff ist durch die Annahmen bedingt, die für die Abhängigkeit der Kompressibilität der Salzsäure von der NaCl-Konzentration gemacht wurden. Der obere Grenzwert für  $\overline{K}_{\text{H}_2}$  ergibt sich, wenn man die Abhängigkeit der Kompressibilität der Salzsäure von der NaCl-Konzentration nach (44) berechnet. Der untere Grenzwert ergibt sich aus der Berechnung nach (52). Statt  $K_{\text{HCl}}^{\text{O}}$  wurde der für die jeweilige HCl-Konzentration ( $m_{\text{HCl}} \approx 0.07 \text{ m}$ ) nach (44) berechnete Wert eingesetzt.

In Abb. 18 ist die experimentell gefundene Druckabhängigkeit der Zellspannung mit der Tait-Gibson-Beziehung (50) dargestellt. Die gestrichelten Kurven sind nach (47) mit den in (50) verwendeten Werten für  $\Delta K_1$  berechnet. Aus dem Vergleich mit  $\Delta K_1$  mit  $\overline{\Delta K}$  ergibt sich, daß  $K_{\text{H}_2}$  wiederum erheblich größer als  $\overline{K}_{\text{H}_2}$  ist. Der Unterschied nimmt wie in reinen HCl-Lösungen mit wachsen-

der Ionenstärke ab, wie ein Vergleich der Abbildungen 13 und 15 zeigt.

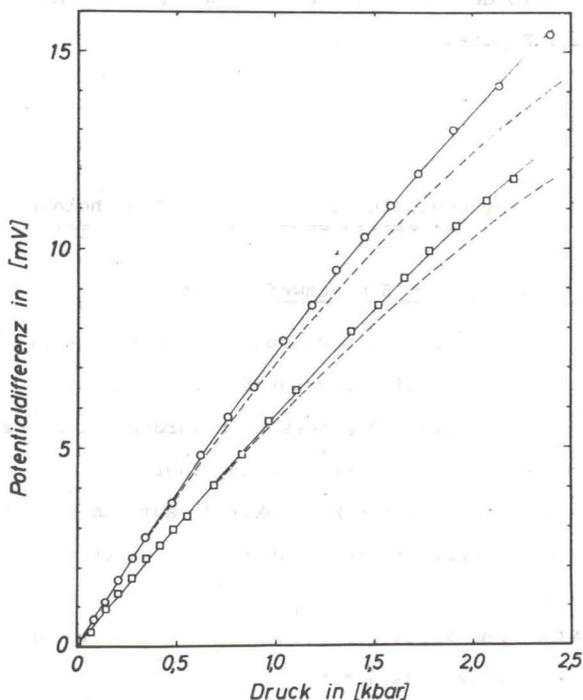


Abb. 18. Die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung der Zelle (51) bei verschiedenen Drucken und der Zellspannung bei Atmosphärendruck.

(O) 0.069 m HCl + 0.322 m NaCl, (□) 0.077 m HCl + 0.642 m NaCl.

Die ausgezogenen Kurven wurden mit der Tait-Gibson-Beziehung (50) berechnet. Die gestrichelten Kurven wurden nach (47) mit den in (50) verwendeten Werten für  $\Delta K_1$  berechnet.

Zur optimalen Anpassung der Experimente nach (47) oder (50) mußten anders als bei reinen HCl-Lösungen etwas unterschiedliche Werte für  $\Delta V_1$  verwendet werden. Die Differenzen waren je-

doch  $\leq 0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ . Dies entspricht einem Fehler von  $< \pm 2 \%$ , der innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, mit der man  $\Delta V_1$  ermitteln kann (vgl. Kapitel 4.2.1.).

#### 4.3. Aktivierungsvolumina der Wasserstoffabscheidung

##### 4.3.1. An Kupfer in 0.5 m Schwefelsäure

Unter potentiostatischen Bedingungen wurden an Kupfer Stromspannungskurven für die Wasserstoffabscheidung aus einer 0.5 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gemessen. Die Messungen wurden bei Atmosphärendruck, bei 1.0 kbar und bei 1.8 kbar durchgeführt.

Zunächst wurde die Meßelektrode auf dem Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode am platinieren Platin gehalten. Dabei floß ein kleiner rührabhängiger Strom der Größenordnung  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  zur Reduktion von Sauerstoff. Durch Spannungsimpulse wurde die Meßelektrode auf verschiedene Überspannungen gebracht. Die Länge der Impulse wurde so gewählt, daß sich am Ende des Impulses der stationäre Strom eingestellt hatte.

Als Beispiel ist in Abb. 19 eine solche Einschaltkurve wiedergegeben. Die obere Kurve zeigt den Strom-Zeit-Verlauf nach dem Einschalten einer konstanten Überspannung von - 255 mV. Die untere Kurve gibt die Höhe des Spannungsimpulses an. Die Nullpunkte der Zeitskala für die beiden abgebildeten Kurven sind zur besseren Darstellung etwas gegeneinander verschoben. Die Abbildung zeigt, daß der Strom von einem höheren Anfangswert auf einen niedrigeren stationären Wert absinkt. Der hohe Stromstoß, der zu Beginn eines potentiostatischen Einschaltvorganges

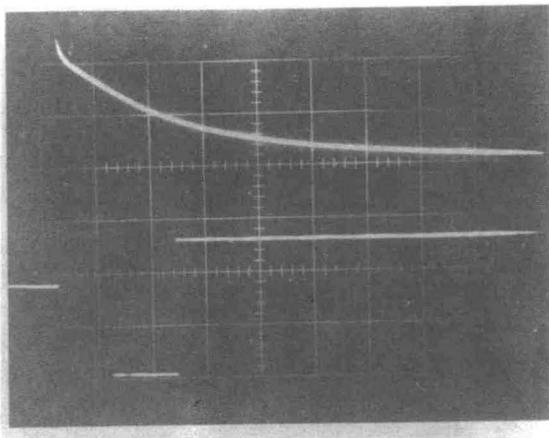


Abb. 19. Oszillogramm des zeitlichen Stromverlaufs (obere Kurve) beim potentiostatischen Einschalten einer konstanten Überspannung von  $- 255 \text{ mV}$  für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus  $0.5 \text{ m}$  Schwefelsäure. Zeitskala:  $20 \text{ msec/Einheit}$ , Strom:  $0.2 \text{ mA/Einheit}$ . Untere Kurve: Spannungsimpuls ( $0.1 \text{ V/Einheit}$ ). Die Nullpunkte der Zeitskala für die beiden Kurven sind gegeneinander verschoben.

auftritt und der zum Aufladen der Doppelschichtkapazität dient, ist in der Abbildung nicht sichtbar, da dieser Vorgang unter den vorliegenden Bedingungen bereits nach  $< 10 \text{ } \mu\text{sec}$  abgeschlossen war. Deutlich ist jedoch der Knick im Strom-Zeit-Verlauf zu sehen, der dem Übergang von der Doppelschichtaufladung zum Anfangsstrom der Elektrodenreaktion entspricht.

Die Differenz zwischen den jeweiligen Strömen  $j(t)$  zur Zeit  $t$  und dem stationären Strom  $j(\infty)$  klingt exponentiell ab. Es gilt die Beziehung<sup>56)</sup>:

$$\frac{j(t) - j(\infty)}{j(0) - j(\infty)} = \exp - t/\tau \quad (55),$$

aus der sich mit dem gemessenen stationären Strom durch Extrapolation auf  $t \rightarrow 0$  der Anfangsstrom  $j(0)$  ergibt. Mit diesem Verfahren erhält man zuverlässige Werte des Anfangsstromes, solange die für die Elektrodenreaktion charakteristische Abklingzeit  $\tau$  groß ist gegen die Abklingzeit  $\tau' \approx 10 \mu\text{sec}$  für die Aufladung der Doppelschichtkapazität. Der Anfangsstrom ließ sich nur ungenau aus dem Knick im Stromverlauf ermitteln, den man am Ende der Doppelschichtaufladung beobachtet.

In Abb. 20 ist der Strom-Zeit-Verlauf nach (55) für drei verschiedene Überspannungen aufgetragen. Man sieht in der Abbildung, daß sich die Abklingzeiten mit zunehmender Überspannung verkürzen.

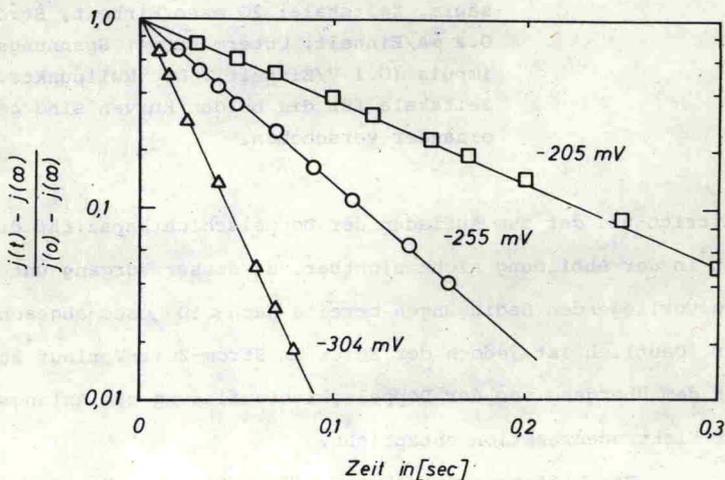


Abb. 20. Differenz zwischen den Strömen  $j(t)$  zur Zeit  $t$  und den stationären Strömen  $j(\infty)$  beim potentiostatischen Einschalten verschiedener konstanter Überspannungen für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus 0.5 m Schwefelsäure.

Bei der Ermittlung der Abklingzeiten aus dem Strom-Zeit-Verlauf und damit auch der Anfangsströme  $j(0)$  muß man bei hohen Stromdichten berücksichtigen, daß sich während der Stromänderung auch der Ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten laufend ändert. Die Bedingung eines konstanten Potentialabfalls in der elektrolytischen Doppelschicht ist dann nicht mehr erfüllt. Der Fehler, den man dadurch bei der Bestimmung der Abklingzeiten macht, wird jedoch vernachlässigbar, wenn man zur Auswertung nur den letzten Teil des Strom-Zeit-Verlaufes heranzieht, in dem die absoluten Differenzen  $j(0) - j(\infty)$  auch bei hohen Stromdichten  $j(0)$  und  $j(\infty)$  schon klein sind. Der Ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten wurde in getrennten Experimenten aus der Spannungsänderung unmittelbar nach Beginn eines Stromimpulses ermittelt.

In Abb. 21 sind Anfangsstromspannungskurven  $j(0) = f(\eta)$  und stationäre Stromspannungskurven  $j(\infty) = f(\eta)$  bei 1 bar und 1.8 kbar dargestellt. Bei allen Drucken ergibt sich aus den Anfangsstromspannungskurven und den stationären Stromspannungskurven innerhalb der Meßgenauigkeit derselbe Durchtrittsfaktor  $\alpha = 0.44 \pm 0.02$ , der in befriedigender Übereinstimmung mit den Messungen von Gerischer und Mehl<sup>56)</sup> steht, die für den Durchtrittsfaktor  $\alpha_A$  der Anfangsstromspannungskurven  $\alpha_A = 0.46 \pm 0.03$  und für den Durchtrittsfaktor  $\alpha_{st}$  der stationären Stromspannungskurven  $\alpha_{st} = 0.48 \pm 0.03$  fanden. Ebenso ergibt sich für den Quotienten  $D$ , der durch (56) definiert ist

$$D = \frac{j(\infty)}{j(0)} \quad (56)$$

aus Abb. 21 ein Wert von  $D \approx 0.5$ , der mit dem von Gerischer und Mehl<sup>56)</sup> angegebenen Wert von  $D \approx 0.4$  verglichen werden kann. Man

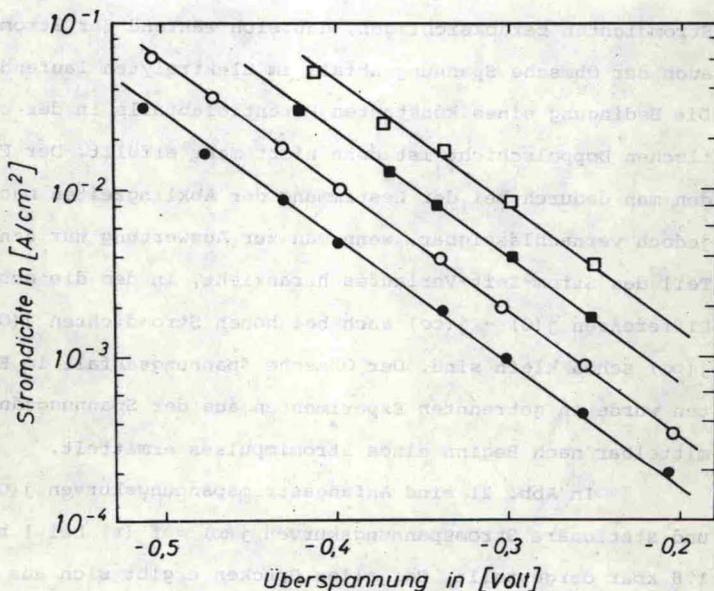


Abb. 21. Stationäre Stromspannungskurven (volle Symbole) und Anfangsstromspannungskurven (offene Symbole) bei Atmosphärendruck (Kreise) und bei 1.8 kbar (Quadrate) für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus 0.5 m Schwefelsäure.

sieht in Abb. 21 ferner, daß bei einer beliebigen konstanten Überspannung  $\eta$  die relative Stromzunahme bei Druckerhöhung sowohl für die stationären Ströme wie für die Anfangsströme gleich groß ist.

In Abb. 22 sind Einschaltkurven bei verschiedenen Drucken gemäß (55) aufgetragen. Daraus kann man die Druckabhängigkeit der Abklingzeiten  $\tau$  entnehmen. Die Messung in Abb. 22

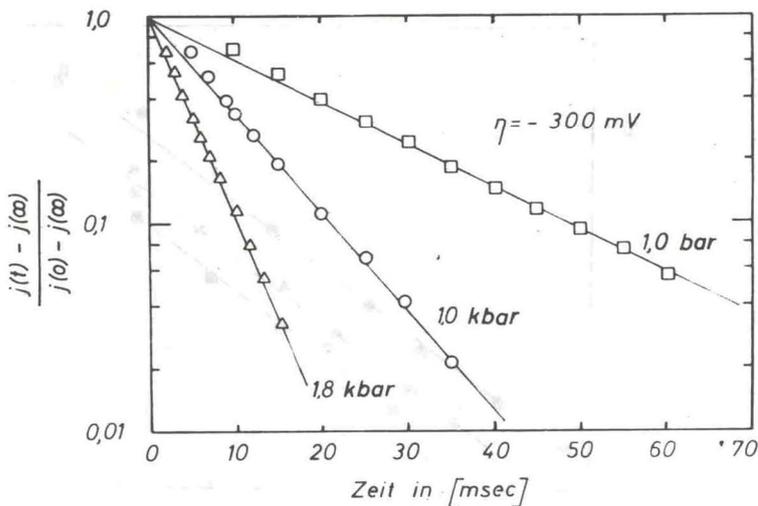


Abb. 22. Differenz zwischen den Strömen  $j(t)$  zur Zeit  $t$  und dem stationären Strom  $j(\infty)$  beim potentiostatischen Einschalten einer konstanten Überspannung von  $-300 \text{ mV}$  für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus  $0.5 \text{ m}$  Schwefelsäure.

bezieht sich auf eine konstante Überspannung  $\eta = -0.3 \text{ Volt}$ .

Die Potential- und Druckabhängigkeit der Abklingzeiten  $\tau$  für den Potentialbereich zwischen  $-0.2$  und  $-0.5 \text{ Volt}$  und für die Drucke  $1 \text{ bar}$ ,  $1.0 \text{ kbar}$  und  $1.8 \text{ kbar}$  ist in Abb. 23 eingezeichnet. Diese Beziehungen ergeben sich aus Messungen, wie sie in den Abbildungen 20 und 22 dargestellt sind.

Ein Vergleich der Potential- und Druckabhängigkeit der stationären Ströme, der Anfangsströme und der Abklingzeiten

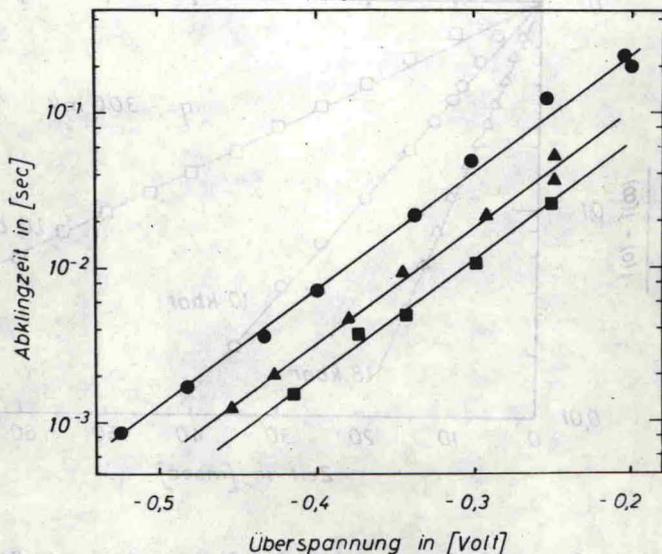


Abb. 23. Abklingzeiten  $\tau$  nach (55) für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus 0.5 m Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Überspannung bei (●)  $P = 1$  bar, (▲)  $P = 1.0$  kbar und (■)  $P = 1.8$  kbar.

zeigt, daß sich für alle diese Größen aus der Potentialabhängigkeit derselbe Durchtrittsfaktor  $\alpha$  und aus der Druckabhängigkeit nach (25) dasselbe scheinbare Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$  ergibt. Die relativen Änderungen der Ströme und der Abklingzeiten mit dem Druck sind in Abb. 24 durch die dreieckigen Symbole wiedergegeben. Die durch andere Symbole gekennzeichneten Meßpunkte in der für Kupfer geltenden Kurve sind in Perchloratlösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration gewonnen worden und werden im folgenden Abschnitt besprochen. Aus den beiden Meßpunkten

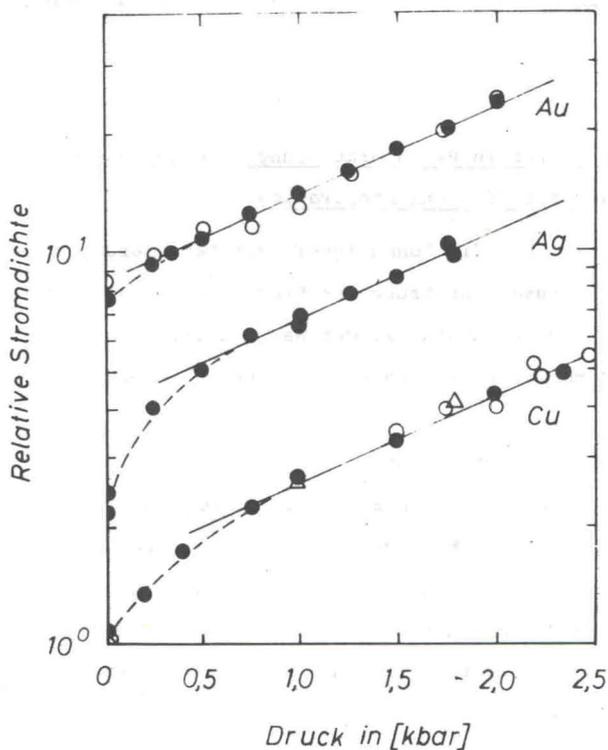


Abb. 24. Druckabhängigkeit der stationären Abscheidungs geschwindigkeit von Wasserstoff bei konstanten Überspannungen an Kupfer

(O) aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat; (●) aus 0.01 m Perchlorsäure + 1.99 m Natriumperchlorat; (Δ) aus 0.5 m Schwefelsäure.

An Silber (●) und Gold (●,O) aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat.

ergibt sich ein scheinbares Aktivierungsvolumen von  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger} = -14 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ .

#### 4.3.2. An Kupfer in Perchloratlösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration

Um Aufschluß über die Abhängigkeit des Aktivierungsvolumens von der Art und Zusammensetzung der Elektrolytlösung zu erhalten, wurde die Druckabhängigkeit der Wasserstoffabscheidung an Kupfer auch in Perchloratlösungen bei zwei verschiedenen pH-Werten untersucht.

In Perchloratlösungen beobachtet man wie in schwefelsauren Lösungen, daß beim Einschalten konstanter Potentiale der Strom von einem höheren Anfangswert exponentiell auf einen niedrigeren stationären Wert absinkt. Die Neigungen sowohl der stationären Stromspannungskurven und wie auch der Anfangsstromspannungskurven führen auf einen Durchtrittsfaktor  $\alpha = 0.50 \pm 0.02$ , der sich nur wenig von dem in Schwefelsäure gefundenen unterscheidet. Für den Quotienten D ergibt sich  $D \approx 0.55$ . Wichtig ist weiterhin der Befund, daß die Druckabhängigkeit der stationären Ströme und der Anfangsströme auch in Perchloratlösungen gleich ist. Dies geht aus Abb. 25 hervor, in der als Beispiel stationäre Stromspannungskurven und Anfangsstromspannungskurven für die Wasserstoffabscheidung aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat bei 1 bar und 1 kbar dargestellt sind. Man sieht in der Abbildung ferner, daß der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  innerhalb der Meßgenauigkeit vom Druck unabhängig ist. Das gilt auch für die stationären Stromspannungskurven in 0.01 m Perchlorsäure (Abb. 26).

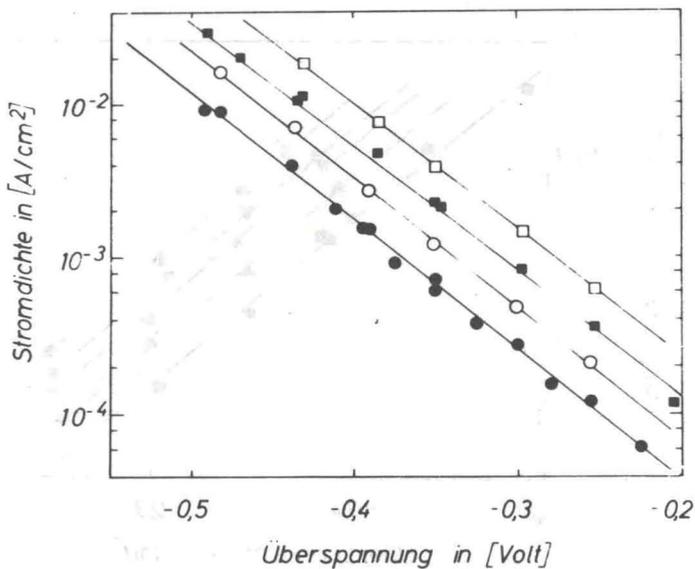


Abb. 25. Stationäre Stromspannungskurven (volle Symbole) und Anfangsstromspannungskurven (offene Symbole) bei Atmosphärendruck (Kreise) und bei 1.0 kbar (Quadrate) für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat.

Das scheinbare Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\eta}^{+}$  konnte nach (25) wiederum aus den relativen Änderungen der Ströme bei beliebigen konstanten Überspannungen entnommen werden.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind für die zwei Lösungen, die bei gleicher Ionenstärke 0.01 m und 1.0 m an Perchlorsäure waren, jeweils durch die vollen und offenen runden Symbole

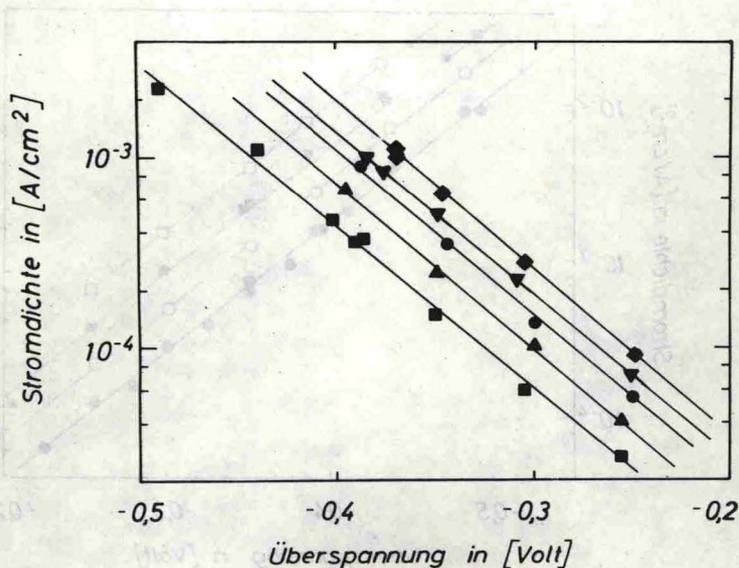


Abb. 26. Stationäre Stromspannungskurven für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus 0.01 m Perchlorsäure + 1.99 m Natriumperchlorat bei den Drucken (■) 1 bar, (▲) 0.4 kbar, (●) 1.0 kbar, (▼) 1.5 kbar, (◆) 2.35 kbar.

in der unteren Kurve in Abb. 24 wiedergegeben. Innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  findet man bei Drucken  $\geq 0.5$  kbar ein für beide Lösungen gleiches Aktivierungsvolumen von  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger} = -12.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ .

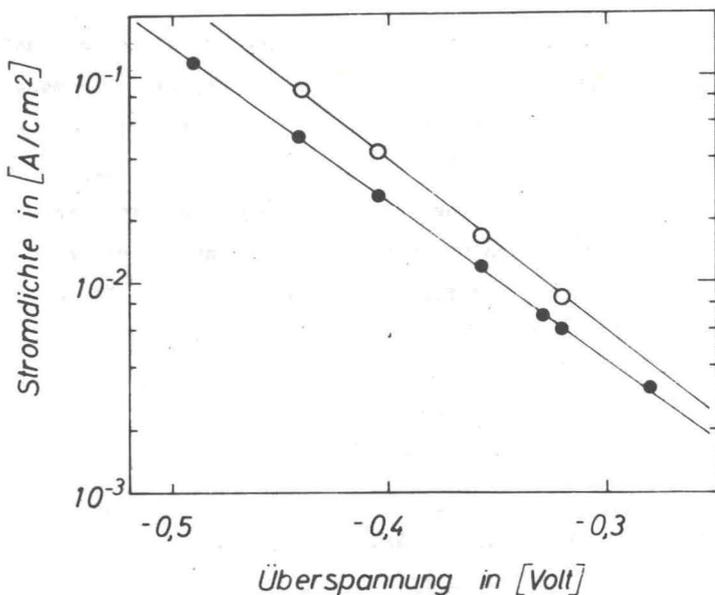


Abb. 27. Stationäre Stromspannungskurve (●) und Anfangsstromspannungskurve (○) für die Wasserstoffabscheidung an Gold aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat bei Atmosphärendruck

#### 4.3.3. An Gold und Silber in Perchloratlösungen

Um die Frage beantworten zu können, inwieweit das Aktivierungsvolumen von der Art des Elektrodenmetalls beeinflusst wird, wurde die Druckabhängigkeit der Wasserstoffabscheidung außer an Kupfer auch an Gold- und Silberelektroden untersucht.

An Gold verläuft die Wasserstoffabscheidung mit geringerer Überspannung als an Kupfer, jedoch ergeben sich für den Durchtritts-

faktor  $\alpha$  und den Quotienten D ähnliche Werte wie bei Kupfer. Dies geht aus Abb. 27 hervor, in der eine stationäre Stromspannungskurve und eine Anfangsstromspannungskurve für die Wasserstoffabscheidung an Gold aus einer Lösung mit 1 m Natriumperchlorat + 1 m Perchlorsäure dargestellt sind. Aus den Stromspannungskurven ergibt sich für den Durchtrittskoeffizienten  $\alpha$  ein Wert von  $\alpha = 0.47 \pm 0.03$  und für den Quotienten D nach (56) ein Wert von  $D \approx 0.6$ . Die etwas unterschiedlichen Neigungen der stationären Stromspannungskurve und der Anfangsstromspannungskurve in Abb. 27 liegen innerhalb der angegebenen Fehlergrenze.

Die Druckabhängigkeit der Wasserstoffabscheidung an Gold ist in Abb. 24 durch die obere Kurve wiedergegeben. Wegen des druckunabhängigen Durchtrittskoeffizienten  $\alpha$  wurden relative Änderungen des Stromes bezogen auf den Strom bei Atmosphärendruck bei beliebigen konstanten Überspannungen  $> 0.2$  Volt betrachtet \*).

In Abb. 24 sind mit verschiedenen Symbolen zwei Reihen bei zwei verschiedenen, konstanten Überspannungen eingezeichnet. Bei Drucken  $\geq 0.5$  kbar findet man dasselbe scheinbare Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger} = -12.5 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ , das auch für Kupfer beobachtet wurde.

Von besonderem Interesse waren die Untersuchungen an Silber, da an diesem Metall ein Wechsel in der relativen Geschwindigkeit der Reaktionsschritte auftritt. Die Messungen wurden auch hier in einer Lösung mit 1 m Natriumperchlorat + 1 m Perchlorsäure durchgeführt.

---

\*) Für  $\eta < 0.2$  Volt beobachtet man Abweichungen von den Tafelgeraden, da sich in diesem Potentialbereich der Einfluß der Gegenreaktion bemerkbar macht.

Beim potentiostatischen Einschaltvorgang beobachtet man nach dem kurzen Stromstoß zur Aufladung der Doppelschichtkapazität, daß der Strom von einem niedrigeren Wert auf einen höheren stationären Wert ansteigt. Abb. 28 zeigt als Beispiel einen

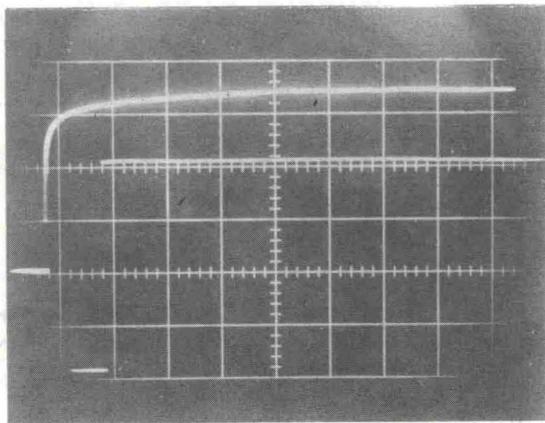


Abb. 28. Oszillogramm des zeitlichen Stromverlaufs (obere Kurve) beim potentiostatischen Einschalten einer konstanten Überspannung von  $-0.4$  V für die Wasserstoffabscheidung an Silber aus  $1$  m Perchlorsäure +  $1$  m Natriumperchlorat.

Zeitskala:  $1$  sec/Einheit, Strom:  $5$  mA/Einheit, untere Kurve: Spannungsimpuls ( $0.1$  V/Einheit)

Die Nullpunkte der Zeitskala für die beiden Kurven sind gegeneinander verschoben.

solchen Stromverlauf, der nach dem Einschalten einer konstanten Überspannung von  $\eta = -400$  mV erhalten wurde. Aus dem exponentiellen Anstieg ließ sich nach (55) der Anfangswert des Stromes  $j(0)$  ermitteln. Aus den Anfangsstromspannungskurven und den

stationären Stromspannungskurven ergab sich für den Quotienten  $D$  ein innerhalb der Meßgenauigkeit konstanter Wert von  $D \approx 1.4$ , der mit den von Gerischer und Mehl<sup>56)</sup> angegebenen Werten  $D = 1.2 - 1.5$  verglichen werden kann.

Für den Durchtrittskoeffizienten  $\alpha$ , den man aus Abb. 29 entnehmen kann, in der stationäre Stromspannungskurven bei 1 bar,

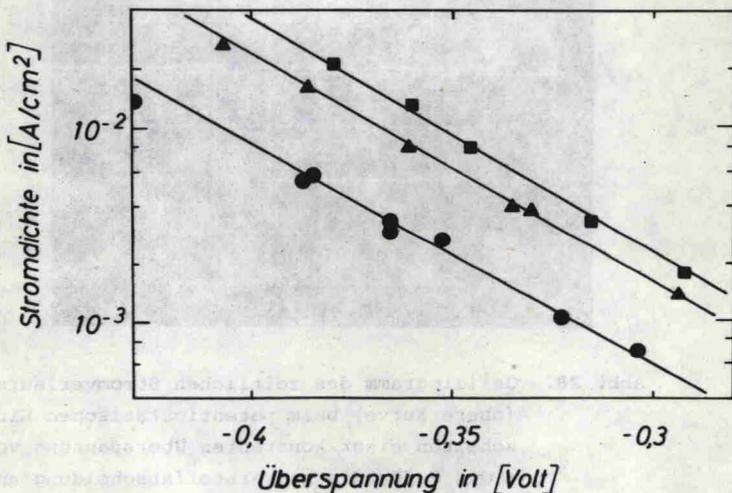


Abb. 29. Stationäre Stromspannungskurven für die Wasserstoffabscheidung an Silber aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat bei  $P = 1$  bar (●),  $P = 1.0$  kbar (▲) und  $P = 1.75$  kbar (■).

1.0 kbar und 1.75 kbar dargestellt sind, ergibt sich für alle Drücke ein innerhalb der Meßgenauigkeit gleicher Wert von  $\alpha = 0.69 \pm 0.03$ . Dieser Wert ist etwas größer als der von Gerischer und Mehl<sup>56)</sup> in Schwefelsäure gefundene Wert von

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

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  $\geq 0.5$  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  $\eta$  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-

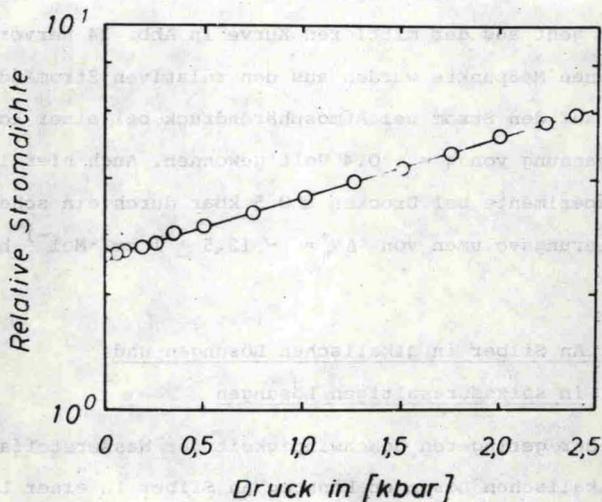


Abb. 30. Druckabhängigkeit der stationären Abscheidungsgeschwindigkeit von Wasserstoff bei einer konstanten Überspannung von  $-385$  mV an Silber aus  $0.9$  m Natronlauge +  $1$  m Natriumperchlorat.

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

niedrigen Überspannungen um  $\eta \approx -0.2$  Volt ermittelt, bei denen sich der Einfluß der Gegenreaktion nicht mehr bemerkbar machte und andererseits die Korrekturen für den Ohmschen Widerstand des Elektrolyten noch sehr klein waren. Das Ergebnis der Messungen ist in den beiden unteren Kurven der Abb. 31 für eine Lösung mit 0.077 m Salz-

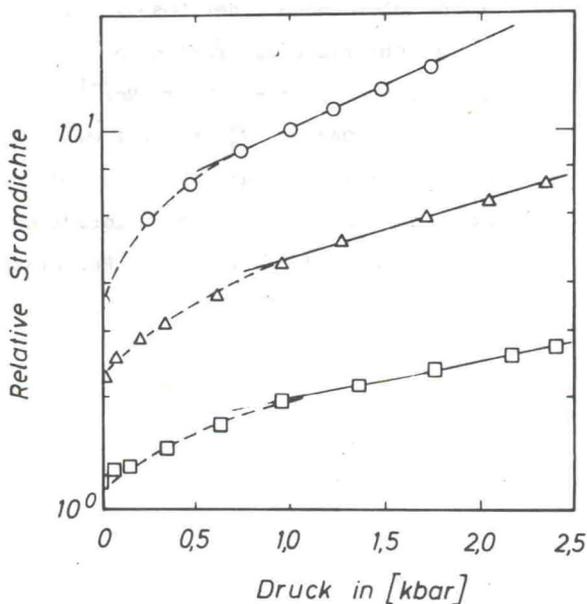
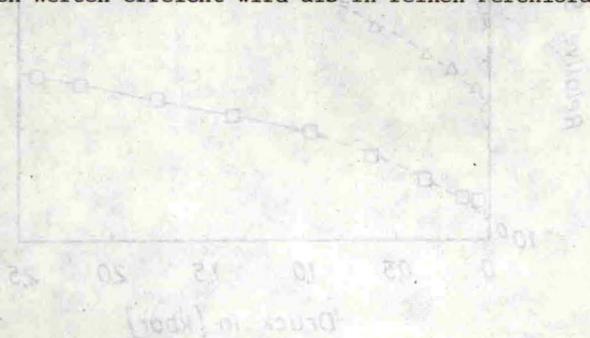


Abb. 31. Druckabhängigkeit der stationären Abscheidungs geschwindigkeit von Wasserstoff bei konstanten Überspannungen von  $\eta = -395$  mV (O) und  $\eta = -200$  mV ( $\Delta$ ,  $\square$ ) an Silber aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat (O), aus 0.17 m Perchlorsäure + 0.044 m Natriumchlorid + 0.5 m Natriumperchlorat ( $\Delta$ ) und aus 0.077 m Salzsäure + 0.64 m Natriumchlorid ( $\square$ ).

säure und 0.64 m Natriumchlorid (untere Kurve) und für eine Lösung mit 0.044 m Natriumchlorid, 0.17 m Perchlorsäure und 0.5 m Natriumperchlorat (mittlere Kurve) dargestellt. In der oberen Kurve ist zum Vergleich eine Messung in einer reinen Perchloratlösung mit 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat angegeben. Man sieht in der Abbildung, daß das Aktivierungsvolumen bei Drucken  $\gtrsim 1$  kbar mit steigendem Chloridgehalt der Lösung einen positiveren Wert annimmt. Für eine Chloridkonzentration von 0.72 m ergibt sich für das Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger} = - 5.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  und für eine Chloridkonzentration von 0.044 m  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger} = - 8.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ . Der Abbildung entnimmt man weiterhin, daß das Gebiet der druckunabhängigen Aktivierungsvolumina in Gegenwart von Chloridionen bei etwas höheren Werten erreicht wird als in reinen Perchloratlösungen.



## 5. DISKUSSION

### 5.1. Partielle Molvolumina und das Reaktionsvolumen

=====

#### der Wasserstoffelektrode

=====

#### 5.1.1. Das partielle Molvolumen des gelösten Wasserstoffs

Das partielle Molvolumen des gelösten Wasserstoffs wurde in HCl- und NaCl-Lösungen gemessen. Es gibt gute Gründe, anzunehmen, daß das partielle Molvolumen des Wasserstoffs nicht wesentlich von der Art des Elektrolyten abhängt: Der Aktivitätskoeffizient des gelösten Wasserstoffs wird durch die HCl-Konzentration und durch die NaCl-Konzentration in sehr verschiedener Weise beeinflusst<sup>24)</sup>. Andererseits ist die Konzentrationsabhängigkeit des partiellen Molvolumens für beide Lösungen kaum verschieden. Die von der Art des Salzes abhängigen Beiträge zum Aktivitätskoeffizienten ändern sich offenbar mit dem Druck nur wenig. Dies ist nach den Theorien des Aussalzeffektes zu erwarten. Eine neuere Theorie auf elektrostatischer Grundlage von Conway, Desnoyers und Smith<sup>57)</sup>, die die experimentell gefundenen Aussalzeffekte besser als ältere Theorien<sup>58)</sup> beschreibt, führt auf eine Beziehung, die den Einfluß von gelösten Salzen auf den Aktivitätskoeffizienten eines Nichtelektrolyten durch zwei Terme erklärt. Der eine Term enthält im wesentlichen Größen, die von der Natur des Nichtelektrolyten abhängen, der andere Term berücksichtigt die Wechselwirkung des Elektrolyten mit dem Lösungsmittel. Diese Wechselwirkung wird hauptsächlich durch die innere Hydrathülle der Ionen des Elektrolyten bestimmt. Die innere Hydrathülle wird sicher wenig, oder

zumindest bei den verschiedenen 1:1-Elektrolyten nicht sehr unterschiedlich vom Druck beeinflusst. Zu dem gleichen Ergebnis, daß die von der Art des Elektrolyten abhängigen Beiträge zum Aktivitätskoeffizienten des Nichtelektrolyten wenig vom Druck abhängen können, gelangt man, wenn man die Beziehung betrachtet, die sich aus einer anderen Theorie des Aussalzeffektes<sup>59)</sup> ergibt, die auf rein thermodynamischer Grundlage abgeleitet wurde. Hier treten als elektrolytspezifische Größen das partielle Molvolumen des Salzes im flüssigen Zustand und das partielle Molvolumen des Salzes in der Lösung auf. Der Einfluß des Druckes auf die elektrolytspezifischen Beiträge zum Aktivitätskoeffizienten des Nichtelektrolyten wäre demnach im wesentlichen durch die Unterschiede in den partiellen molalen Kompressibilitäten der gelösten Salze gegeben. Man muß nun berücksichtigen, daß die partiellen molalen Kompressibilitäten von Salzsäure und Natriumchlorid die Extremwerte darstellen, zwischen denen die partiellen molalen Kompressibilitäten fast aller 1:1-Elektrolyte liegen. Man wird daher nur einen unbedeutenden Fehler machen, wenn man für das partielle Molvolumen des Wasserstoffs in dem für die Experimente verwendeten 1:1-Elektrolyten die für Salzsäure gefundenen Werte annimmt.

Das partielle Molvolumen des Wasserstoffs ist bei Elektrolytkonzentrationen über 0.5 m praktisch unabhängig vom Druck und es nimmt bei Konzentrationen über 1 m nur noch wenig mit der Elektrolytkonzentration ab. Der Wasserstoff verhält sich in wässriger Lösung wie ein Teilchen mit einem harten, inkompressiblen Kern und einer weichen, kompressiblen Hülle. Der Kern mit einem Volumen von rund  $15 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  sollte etwa dem tatsächlichen Platzbedarf des Wasserstoffs entsprechen. Zwar ist

das Molvolumen des festen Wasserstoffs in der Nähe von  $0^{\circ}\text{K}$  etwa  $24 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ . Man kann aber annehmen, daß der Wasserstoff in wässrigen Lösungen freien Raum besetzt, der nicht von Wasser eingenommen werden kann. Das Volumen der Hülle von bis zu  $10 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  läßt sich auf eine Hydratation mit aufgelockerter Struktur des Wassers zurückführen. Diese aufgelockerte Struktur wird durch hohen Druck und durch Zusatz von Elektrolyt abgebaut. Es ist also möglich, das partielle Molvolumen mit den Vorstellungen zu verstehen, die aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit inerter Gase abgeleitet wurden<sup>60,61</sup>.

#### 5.1.2. Das partielle Molvolumen des Protons in Elektrolytlösungen

Während man das partielle Molvolumen eines elektroneutralen Teilchens wie des gelösten Wasserstoffs auf thermodynamischem Wege mit verschiedenen Methoden, z.B. mit Dichtemessungen, dilatometrischen Messungen oder wie in dieser Arbeit mit der Messung des Reaktionsvolumens einer geeigneten Zellreaktion bestimmen kann, ist das partielle Molvolumen des Protons in der Lösung nur auf nicht-thermodynamischer Grundlage zu erhalten.

Das Problem, die partiellen molalen Eigenschaften von Elektrolyten wie Freie Energie, Entropie, Enthalpie, mittlere Aktivitätskoeffizienten und Molvolumen in die Anteile der einzelnen Ionen aufzuteilen, hat im letzten Jahrzehnt zunehmendes Interesse gefunden, da die Kenntnis dieser Eigenschaften von Einzelionen ein Verständnis der interionischen Wechselwirkungen und der Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittel ermöglicht. Da sich die thermodynamischen Eigenschaften von Ionen in unendlich verdünnten Elektrolytlösungen streng additiv verhalten, genügt es, die betreffenden Größen für ein beliebiges ein-

zernes Ion zu kennen.

Um das partielle Molvolumen  $V_1^O$  eines gelösten Salzes in die ionischen Anteile  $V_+^O$  und  $V_-^O$  aufzuteilen, sind verschiedene Wege eingeschlagen worden. Mit Ausnahme einer experimentellen Methode<sup>62)</sup>, die direkt auf die Absolutwerte der partiellen Molvolumina von Einzelionen führt, ist allen anderen Methoden gemeinsam, daß Annahmen gemacht werden müssen, die teilweise aus experimentellen Befunden oder aus theoretischen Überlegungen hergeleitet werden.

In Abb. 32 sind die von verschiedenen Autoren angegebenen

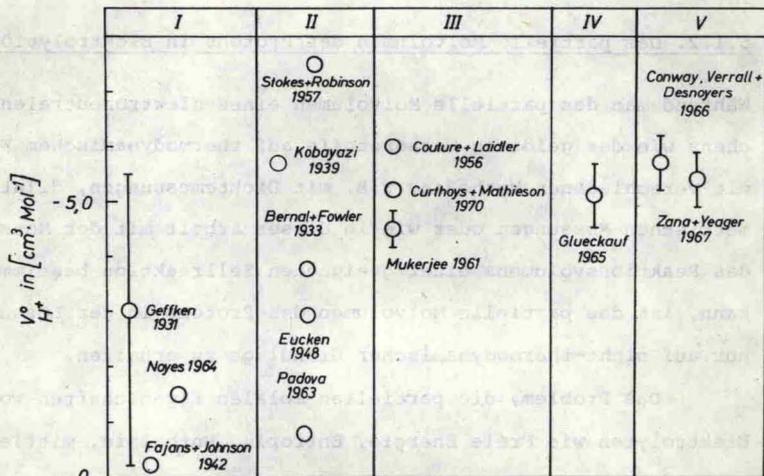


Abb. 32. Von verschiedenen Autoren angegebene Werte für das partielle Molvolumen des Protons  $V_{H^+}^O$  in unendlich verdünnter Lösung

Werte für das partielle Molvolumen des Protons in unendlich verdünnter wässriger Lösung eingezeichnet. Die in der Abbildung an-

gegebenen Werte weichen in einigen Fällen von denen der Originalarbeiten ab, da sie auf der Grundlage des partiellen Molvolumens der Salzsäure von  $V_{\text{HCl}}^{\text{O}} = 17.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  zum Teil neu berechnet wurden. Dieser Wert für  $V_{\text{HCl}}^{\text{O}}$  ist zuverlässiger als frühere Werte, da er durch Extrapolation aus dem Bereich niedriger Konzentrationen erhalten wurde (s. Abb. 9).

In Abb. 32 wurde versucht, die von verschiedenen Autoren verwendeten Methoden, denen ähnliche Annahmen zugrundeliegen, in Gruppen zusammenzufassen. Die Arbeiten in der Gruppe II gehen von der Annahme aus, daß die großen Ionen in Lösungen von Salzen wie Caesiumchlorid und Caesiumjodid nur wenig und im gleichen Maße hydratisiert sind<sup>63,64</sup>) und das partielle Molvolumen des Salzes daher im Verhältnis der aus den Pauling-Radien berechneten "Kristallvolumina" in die partiellen Molvolumina der Ionen aufgeteilt werden kann. Auf denselben Voraussetzungen beruht die Methode, das partielle Molvolumen von Kaliumfluorid wegen der gleichen "Kristallvolumina" des Kaliumions und des Fluoridions im Verhältnis 1:1 auf die beiden Ionen aufzuteilen<sup>65</sup>). Die Methoden von Stokes und Robinson<sup>66</sup>) und von Padova<sup>67</sup>) setzen voraus, daß die großen Halogenidionen Bromid und Jodid nicht hydratisiert sind.

In den Arbeiten der Gruppe III wird versucht, die partiellen Molvolumina der einwertigen Ionen in Beziehung zu den Kristallradien der Ionen zu setzen und zwar mit einer für Anionen und Kationen gleichen Funktion der allgemeinen Form:

$$V^{\text{O}} = Ar^3 - C \frac{z^2}{r} \quad (57).$$

Das erste Glied auf der rechten Seite in (57) beschreibt das Kristallvolumen des Ions in der Lösung, während das zweite Glied

den durch Elektrostriktion verursachten negativen Anteil des partiellen Molvolumens darstellt. A und C sind Konstanten und r ist der Kristallradius der Ionen, bzw. ein größerer "effektiver Radius".

Es wird gezeigt<sup>68,69</sup>, daß man das partielle Molvolumen des Protons oder eines beliebigen anderen Ions so wählen kann, daß die partiellen Molvolumina aller einwertigen Ionen auf einer gemeinsamen, annähernd glatten Kurve liegen, wenn man die partiellen Molvolumina gegen die Kristallvolumina aufträgt, die man aus den Pauling-Radien erhält. Aus dieser Tatsache wird geschlossen, daß die Annahme einer vom Vorzeichen der Ladung unabhängigen Elektrostriktion bei einwertigen Ionen richtig ist. Die gefundene Beziehung zwischen dem partiellen Molvolumen der Ionen und den Kristallvolumina werden mit (57) entweder durch empirische Konstanten A und C mit dem Pauling-Radius oder durch die Wahl eines "effektiven Radius" und einer anderen empirischen Konstanten C beschrieben. Im letzten Fall wird für  $A = 4/3 \cdot \pi \cdot N = 2,52 \cdot 10^{24}$  gesetzt.

Eine von (57) etwas verschiedene empirische Funktion ist von Couture und Laidler<sup>70</sup>, jedoch bei sonst gleichen Annahmen, verwendet worden.

Nach der Theorie von Glueckauf<sup>71</sup> (Gruppe IV) muß man mit einem für Kationen und Anionen unterschiedlichen Elektrostriktionsterm in (57) rechnen. Die Überlegungen gehen von einem Modell für die "effektiven Radien" aus, die additiv aus den Pauling-Radien und einem universellen Zusatzglied zusammengesetzt werden.

In Gruppe I sind Ergebnisse von Arbeiten angegeben, die sich in keine der anderen Gruppen einordnen ließen. Fajans und

Johnson<sup>72)</sup> haben aus der Tatsache, daß das partielle Molvolumen von Ammoniumchlorid in einem weiten Temperaturbereich etwa doppelt so groß ist wie das des Wassers, die Hypothese abgeleitet, daß das Ammoniumion und das Chloridion beide dasselbe partielle Molvolumen von  $V^O = 18.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  (bei  $35^\circ\text{C}$ ) wie das Wasser besitzen. Die von Fajans und Johnson angenommenen Werte wurden von Hepler<sup>73)</sup> benutzt, um die Konstanten A und C in (57) zu ermitteln. Dabei ergaben sich für Kationen und Anionen unterschiedliche Konstanten. Die daraus von Hepler gezogene Folgerung, das partielle Molvolumen der Ionen sei vom Vorzeichen der Ladung abhängig, ist daher nur dann beweiskräftig, wenn die von Fajans und Johnson angenommenen Werte richtig sind.

Nach Geffken<sup>74)</sup> ergibt sich aus der Aufteilung der Molrefraktion von Elektrolytlösungen in die Ionenanteile ein partielles Molvolumen des Chloridions innerhalb der in Abb. 32 angegebenen Grenzen.

Noyes<sup>75)</sup> berechnete das partielle Molvolumen des Protons aus den partiellen Molvolumina von 1:1-Elektrolyten mit Hilfe einer auf (57) basierenden Beziehung, die durch physikalisch nicht begründete Glieder erweitert wurde. Durch eine Ausgleichsrechnung wurde unter Variation von drei Parametern  $V_{\text{H}^+}^O$  ermittelt.

In Gruppe V sind die Werte zusammengefaßt, die sich auf rein experimenteller Basis ergaben. Die in dieser Gruppe angegebenen Werte dürften die zur Zeit zuverlässigsten Werte für das partielle Molvolumen des Protons darstellen.

Der Arbeit von Conway et al.<sup>76)</sup> liegt der Befund zugrunde, daß die partiellen Molvolumina der Tetraalkylammoniumhalogenide eine lineare Funktion des Molekulargewichts sind. Die aus sehr präzise ausgeführten Dichtemessungen erhaltenen

partiellen Molvolumina von Tetraalkylammoniumchloriden, -bromiden und -jodiden wurden gegen das Molgewicht des Kations aufgetragen und die resultierende Gerade auf verschwindendes Molgewicht der Kationen extrapoliert. Daraus ergaben sich die partiellen Molvolumina der Chlorid-, Bromid- und Jodidionen, die zu dem Wert  $V_{H^+}^O = - 5.7 \pm 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  führten.

Fast derselbe Wert von  $V_{H^+}^O = - 5.4 \pm 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  wurde von Zana und Yeager<sup>62)</sup> aus Messungen der ionischen Vibrationspotentiale (Debye-Effekt) erhalten.

Bei diesem Effekt, der schon 1933 von Debye<sup>77)</sup> vorausgesagt wurde, werden durch Ultraschallwellen die Ionen in Elektrolytlösungen zu Schwingungen angeregt, die sich für Kationen und Anionen in Amplitude und Phase unterscheiden. Dies äußert sich im Auftreten von Wechselspannungen in der Lösung, die gemessen werden können. Die Höhe der Wechselspannungen hängt von den "effektiven Massen" der Ionen ab, die definiert sind durch die gesamte Masse des solvatisierten Ions minus der Masse des freien Lösungsmittels, das durch das Volumen des solvatisierten Ions verdrängt wird. Die "effektive Masse" der Ionen kann in Beziehung zum partiellen Molvolumen des Ions gesetzt werden, woraus sich dann mit den bekannten partiellen Molvolumen der gelösten Salze und den gemessenen Wechselspannungen die absoluten Werte der "effektiven Massen", bzw. der partiellen Molvolumina der Ionen ergeben.

Die zu messenden Wechselspannungen liegen in der Größenordnung von  $10^{-6}$  V, woraus es sich erklärt, weshalb es Zana und Yeager erst mehr als 30 Jahre nach der Voraussage von Debye gelungen ist, diesen Effekt unter Ausschluß aller möglichen Fehlerquellen zuverlässig zu messen und auf die Ermittlung

der partiellen Molvolumina von Einzelionen anzuwenden.

Wenn man die von Zana und Yeager durch Messungen in einer großen Anzahl von Elektrolyten gefundenen Werte für die partiellen Molvolumina der einwertigen Ionen gegen das aus den Pauling-Radien errechnete "Kristallvolumen" aufträgt, so ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit eine glatte Kurve. Dies ist in Abb. 33 dargestellt. Damit wird experimentell die in den Ar-

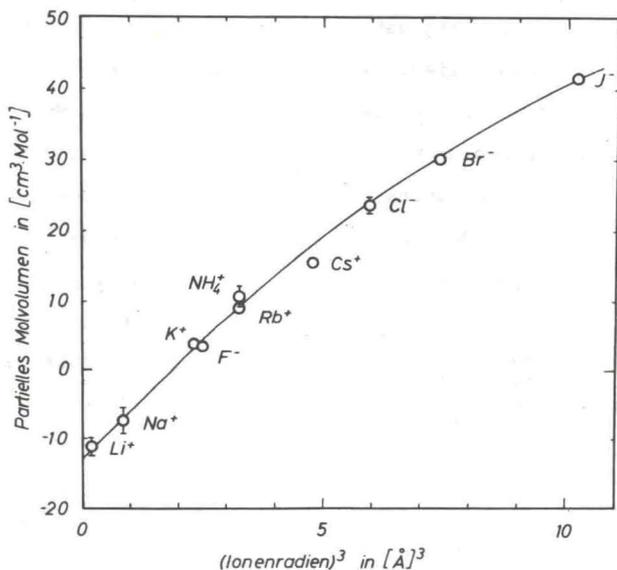


Abb. 33. Die von Zana und Yeager<sup>62)</sup> experimentell ermittelten partiellen Molvolumina einwertiger Ionen in Abhängigkeit vom Kristallvolumen der Ionen, das mit den Pauling-Radien berechnet wurde.

beiten der Gruppe III gemachte Annahme direkt bestätigt, daß sich die ionischen partiellen Molvolumina unabhängig vom Vorzeichen

der Ladung als Funktion der dritten Potenz der Pauling-Radien darstellen lassen. Unter diesen Voraussetzungen erschien es gerechtfertigt, in der vorliegenden Arbeit einen Wert für das partielle Molvolumen des Protons  $V_{H^+}^O = - 5.2 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  zu verwenden, der alle in den Gruppen III bis V angegebenen Werte einschließt. Die Messungen von Zana und Yeager<sup>62)</sup> wiesen in dem untersuchten Konzentrationsbereich zwischen  $10^{-3} \text{ m}$  und  $3 \cdot 10^{-1} \text{ m}$  nur auf eine geringe Konzentrationsabhängigkeit von  $V_{H^+}$  hin, die innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit liegt. Über die Druckabhängigkeit liegen keine Angaben vor. Jedoch wird man auch hier mit der Annahme eines konstanten partiellen Molvolumens  $V_{H^+}$  keinen großen Fehler machen. Das partielle Molvolumen der Wasserstoffionen ist bei vernachlässigbaren Eigenvolumen durch die Elektrostriktion des Wassers im Feld der positiven Ladung in der inneren Hydrathülle und durch den Aufbau einer voluminösen äußeren Hydrathülle bestimmt<sup>78-81)</sup>. Die negativen und die positiven Beiträge zum partiellen Molvolumen der Wasserstoffionen werden bei Erhöhung des Druckes beide verkleinert.

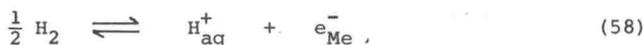
### 5.1.3. Das partielle Molvolumen des Elektrons im Metall

Das partielle Molvolumen der Elektronen im Metall kann in erster Näherung mit Hilfe der Theorie des freien Elektronengases zu  $V_{e^-} = \frac{2}{3} \kappa \xi$  aus der Kompressibilität  $\kappa$  und der Fermi-Energie  $\xi$  abgeschätzt werden. Da bei Raumtemperatur die Nullpunktenergie der Elektronen  $\xi_0 \gg kT$  ist, darf man die Temperaturabhängigkeit von  $\xi$  vernachlässigen. Für jeweils Kupfer, Silber und Gold erhält man aus  $\kappa \cdot 10^6 = 0.72; 0.97; 0.58$  und  $\xi_0 = 7.0; 5.5; 5.5 \text{ eV}$  das Ergebnis  $V_{e^-} = 3.2; 3.4; 2.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ . Im Rahmen der Genauigkeit, mit der  $V_{H^+}$  und  $V_{H_2}$  bekannt sind, genügt

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

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<sup>31,56</sup>:



In der Volmer-Reaktion (61) werden Wasserstoffionen zu adsorbierten 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  $\theta$  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  $\theta$  abhängig<sup>31,82</sup>, da die Aktivierungsenergie  $A$  eine in erster Näherung lineare Funktion von  $\theta$  ist<sup>83</sup>, 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 beider 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  $\varphi$  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  $\theta_0$ . Benutzt man die

Beziehung (66) zwischen dem stationären Bedeckungsgrad  $\theta$  und den Geschwindigkeitskonstanten, so wird

$$v_a^\ddagger = \frac{v_V^\ddagger}{1 + \frac{\theta_0(1-\theta)}{\theta(1-\theta_0)}} + \frac{v_H^\ddagger}{1 + \frac{\theta(1-\theta_0)}{\theta_0(1-\theta)}} - \frac{(1-2\theta)V_{ad}}{\frac{\theta}{\theta_0} + \frac{1-\theta}{1-\theta_0}} \quad (68).$$

In (68) tritt das partielle Molvolumen  $V_{ad}$  der adsorbierten Wasserstoffatome explizit auf. Es ist definiert durch

$$V_{ad} = RT \left[ \frac{\partial \ln \theta_0}{\partial \ln (1-\theta_0)} \right] / \partial P.$$

Aus der Druckabhängigkeit der Abklingzeit ergibt sich das Übergangsvolumen  $v_\tau^\ddagger$ . Die Abklingzeit ist<sup>56)</sup>

$$\tau = Q / \left( k_V^- \exp - \frac{\alpha_V F \varphi}{RT} + k_H^- \exp - \frac{\alpha_H F \varphi}{RT} \right) \quad (69),$$

wobei  $Q$  die Ladung ist, die zur vollständigen Bedeckung der Elektrode mit einer einfachen Schicht von Wasserstoffatomen nötig ist. Man erhält

$$v_\tau^\ddagger = \frac{v_V^\ddagger}{1 - \frac{1-\theta}{\theta}} + \frac{v_H^\ddagger}{1 - \frac{\theta}{1-\theta}} + RT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln P} \right)_{\varphi, T} \quad (70).$$

Das experimentelle Ergebnis  $v_{st}^\ddagger = v_a^\ddagger = v_\tau^\ddagger$  ist nur dann sofort verständlich, wenn die Übergangsvolumina der Teilreaktionen gleich groß und in (68) und (70) jeweils die letzten Glieder auf der rechten Seite vernachlässigbar sind.

Für verschiedene Metalle unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten der Volmer-Reaktion und der Heyrovsky-Reaktion und ihr Verhältnis, das den stationären Bedeckungsgrad bestimmt. Da man experimentell findet, daß das Übergangsvolumen  $v_{st}^\ddagger$  vom Elektrodenmetall unabhängig ist, ergibt sich mit (67) wiederum

der Schluß  $V_V^\ddagger = V_H^\ddagger$ .

Es ist zunächst überraschend, daß die Übergangsvolumina der Volmer-Reaktion und der Heyrovsky-Reaktion gleich groß sind. Man kann aber annehmen, daß dies kein Zufall ist. Immerhin ist an beiden Teilreaktionen ein gemeinsamer Reaktionspartner beteiligt, nämlich das solvatisierte Proton. Dieses solvatisierte Proton muß vor der Entladung aus dem Inneren der Lösung in die Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche gelangen. Sobald sich der Ladungsschwerpunkt etwa im Abstand der äußeren Helmholtzebene von der Elektrodenoberfläche befindet, kann der Ladungsübergang stattfinden. Offenbar wird aber das Proton erst entladen, wenn es in einem für den Ladungsübergang günstigen Solvatationszustand vorliegt, der für die Volmer- und die Heyrovsky-Reaktion derselbe ist. Entsprechend dieser Interpretation ist das Übergangsvolumen als das partielle Molvolumen des adsorbierten Protons im Übergangszustand aufzufassen.

Beim Übergang vom normalen Solvatationszustand des Protons in der Lösung zum Solvatationszustand des adsorbierten Protons im Übergangszustand vermindert sich das Volumen um knapp  $8 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  von  $-5.2 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  auf  $-13.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ . Diese Volumenverminderung läßt sich im wesentlichen auf den Abbau der voluminösen äußeren Hydrathülle des Protons zurückführen. Das Übergangsvolumen entspricht recht genau dem partiellen Molvolumen eines einfach geladenen Ions mit verschwindendem Eigenvolumen. Dieses Molvolumen ist allein auf die Elektrostriktion des Wassers im Feld einer Elementarladung zurückzuführen. Extrapoliert man die Kurve in Abb. 33 auf verschwindendes Kristallvolumen, so führt das auf ein partielles Molvolumen von  $-13.0 (+1) \text{ cm}^3/\text{Mol}$ .

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 Chlorigehalt 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  $\kappa \ll 1$  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.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Die Spannung der reversiblen Zelle Pt, H<sub>2</sub> ( 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)
$\alpha$	Durchtrittskoeffizient
$\alpha_V, \alpha_H$	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
$\varphi$	Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt
$\varphi_o$	Gleichgewichtspotentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt
$\varphi^o$	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
$\Delta G$	Reaktionsarbeit, Freie Enthalpie
$\Delta G^o$	Freie Enthalpie im Standardzustand
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Substanz $S_i$
$\gamma^\ddagger$	Aktivitätskoeffizient der Substanz $S^\ddagger$ im Übergangszustand
$\eta$	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

$j_R$	Reaktionsgrenzstromdichte
$j_O$	Austauschstromdichte
$j_{O,R}$	Reaktions - Austauschstromdichte
$j_O^*$	scheinbare Austauschstromdichte
$j(O)$	Anfangsstromdichte
$j(\infty)$	stationäre Stromdichte
$j(t)$	Stromdichte zur Zeit $t$
$k^+, k^-$	anodische, kathodische Geschwindigkeitskonstanten
$k_V, k_H$	Geschwindigkeitskonstanten der Volmer-, bzw. der Heyrovsky - Reaktion
$k_{ad}, k_d$	Geschwindigkeitskonstanten einer Adsorptions-, bzw. einer Desorptionsreaktion
$K$	Gleichgewichtskonstante
$K_i^O$	partielle molale Kompressibilität der Substanz $S_i$ bei $P = 1$ bar im Standardzustand
$K_i$	partielle molale Kompressibilität der Substanz $S_i$ bei $P = 1$ bar
$\bar{K}_i$	"mittlere" partielle molale Kompressibilität der Substanz $S_i$ zwischen 1 bar und $\sim 2$ kbar
$\Delta K_1$	Reaktionskompressibilität einer Zellreaktion bei $P = 1$ bar
$\bar{\Delta K}$	"mittlere" Reaktionskompressibilität einer Zellreaktion zwischen 1 bar und $\sim 2$ kbar
$m$	Molalität
$m^\ddagger$	molale Oberflächenkonzentration der Substanz $S^\ddagger$ im Übergangszustand
$\mu_i^O$	chemisches Potential der Substanz $S_i$ im Standardzustand
$\mu_i$	chemisches Potential der Substanz $S_i$
$\mu^\ddagger$	chemisches Potential der Substanz $S^\ddagger$ im Übergangszustand
$\mu^{\ddagger, O}$	chemisches Potential der Substanz $S^\ddagger$ im Übergangszustand und im Standardzustand

$\bar{\mu}_i$	elektrochemisches Potential der Substanz $S_i$
$\bar{\mu}^\ddagger$	elektrochemisches Potential der Substanz $S^\ddagger$ im Übergangszustand
n	Zahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Elementarladungen
$\nu_i$	stöchiometrische Zahl der Substanz $S_i$
$P_e$	empirische Konstante in der Tait - Gibson - Beziehung (49)
$R_R$	Reaktionswiderstand
R	Allgemeine Gaskonstante
$S_V$	empirische Konstante in (42)
$S_K$	empirische Konstante in (43)
$\tau$	Abklingzeit
$\theta$	Bedeckungsgrad
$e_o$	Gleichgewichtsbedeckungsgrad
$V_i^o$	partiell Molvolumen der Substanz $S_i$ bei $P = 1$ bar im Standardzustand
$V_i$	partiell Molvolumen der Substanz $S_i$ bei $P = 1$ bar
$V^\ddagger$	partiell Molvolumen der Substanz $S^\ddagger$ im Übergangszustand
$V_u^\ddagger$	Übergangsvolumen
$V_v^\ddagger, V_H^\ddagger$	Übergangsvolumen der Volmer-, bzw. Heyrovsky - Reaktion
$V_a^\ddagger, V_{st}^\ddagger$	Übergangsvolumen aus Anfangsstromspannungskurven, bzw. aus stationären Stromspannungskurven
$V_t^\ddagger$	Übergangsvolumen aus den Abklingzeiten
$\Delta V_1^o$	Reaktionsvolumen einer Zellreaktion bei $P = 1$ bar im Standardzustand
$\Delta V_1$	Reaktionsvolumen einer Zellreaktion bei $P = 1$ bar
$\Delta V$	Reaktionsvolumen einer Zellreaktion
$\Delta V_o$	Reaktionsvolumen einer Elektrodenreaktion
$\Delta V_R$	Reaktionsvolumen einer Adsorptions-, bzw. einer Desorptionsreaktion

$\Delta V_{\varphi}^{\ddagger}$	wahres Aktivierungsvolumen
$\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$	scheinbares Aktivierungsvolumen
$\Delta V_{ad}^{\ddagger}, \Delta V_{d}^{\ddagger}$	Aktivierungsvolumen einer Adsorptions-, bzw. einer Desorptionsreaktion
$y_i$	elektrochemische Reaktionsordnung bezüglich der Substanz $S_i$
$z$	Durchtrittswertigkeit

8. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) The Physical Chemistry of Processes at High Pressures, Discuss.Faraday Soc. 22 (1956)
- 2) S.D.Hamann, Physico-Chemical Effects of Pressure, Butterworths, London 1957
- 3) High Pressure Physics and Chemistry Vol. 1 und 2, herausgegeben von R.S.Bradley, Academic Press, London, New York 1963
- 4) S.D.Hamann, High Pressure Chemistry, Ann.Rev.physic.Chem. 15, 349 (1964)
- 5) Bericht über die 65. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 70, 941 (1966)
- 6) H.T.Hall, High Pressure Inorganic Chemistry, Progress in Inorganic Chemistry Vol. 7, 1, herausgegeben von F.A.Cotton, Interscience Publishers, New York, London, Sidney 1966
- 7) E.Whalley, High Pressure, Ann.Rev.physic.Chem. 18, 205 (1967)
- 8) M.G.Gonikberg, Chemical Equilibrium and Velocity of Reactions at High Pressures, Izdatel Akad.Sci.SSSR, Moscow 1960
- 9) E.Whalley, Use of Volumes of Activation for Determining of Reaction Mechanisms, Advances of Physical Organic Chemistry Vol. 2, 93, herausgegeben von V.Gold, Academic Press, London, New York 1964
- 10) W.J.le Noble, Kinetics of Reactions in Solutions under Pressure, Progress of Physical Organic Chemistry Vol. 5, 207, herausgegeben von A.Streitwieser jr., R.W.Taft, Interscience Publishers, London, New York 1967
- 11) G.J.Hills, Talanta 12, 1317 (1965)
- 12) G.J.Hills, P.J.Ovenden, Electrochemistry at High Pressures, Adv.Electrochemistry, Electrochem.Eng. Vol. 4, 185, herausgegeben von P.Delahay, Interscience Publishers, New York 1966
- 13) G.J.Hills, Advances in High Pressure Research No. 2, 225, herausgegeben von R,S.Bradley, Academic Press, London, New York 1969

- 14) E.Cohen, K.Piepenbroek, Z.physik.Chem. A 167, 365 (1933),  
A 170, 145 (1934)
- 15) W.R.Hainsworth, H.J.Rowley, D.A.MacInnes, J.Amer.chem.Soc.  
44, 1021 (1922), 46, 1437 (1924)
- 16) R.N.Roychoudhury, C.F.Bonilla, J.Electrochem.Soc. 103,  
241 (1956)
- 17) A.Distèche, J.Electrochem.Soc. 109, 1084 (1962)  
A.Distèche, S.Distèche, J.Electrochem.Soc. 112, 350 (1965)
- 18) S.G.Mairanovskii, M.G.Gonikberg, A.A.Opekunov,  
Doklady Akad.Sci.SSSR 123, 312 (1958)
- 19) G.J.Hills, D.R.Kinnibrugh, J.Electrochem.Soc. 113, 1111 (1966)
- 20) L.J.Krishtalik, J.Electrochem.Soc. 113, 1117 (1966)
- 21) R.Parsons, J.Electrochem.Soc. 113, 1118 (1966)
- 22) S.Barnatt, Electrochim.Acta 13, 901 (1968)
- 23) K.E.Heusler, Werkstoffe und Korrosion 18, 11 (1967)
- 24) H.S.Harned, B.B.Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic  
Solutions, Reinhold, New York 1950
- 25) B.B.Owen, S.R.Brinkley, Chem.Rev. 29, 461 (1941)
- 26) R.Parsons, Handbook of Electrochemical Constants,  
Butterworths, London 1959
- 27) H.E.Wirth, J.Amer.chem.Soc. 59, 2549 (1937)
- 28) H.E.Wirth, J.Amer.chem.Soc. 62, 1128 (1940)
- 29) H.E.Wirth, F.N.Collier jr., J.Amer.chem.Soc. 72, 5292 (1950)
- 30) T.F.Young, M.B.Smith, J.physic.Chem. 58, 716 (1954)
- 31) K.J.Vetter, Electrochemical Kinetics, Academic Press,  
New York 1967
- 32) M.G.Evans, M.Polanyi, Trans.Faraday Soc. 31, 875 (1935)
- 33) A.E.Stearn, H.Eyring, J.chem.Physics 3, 778 (1935)
- 34) A.E.Stearn, H.Eyring, Chem.Rev. 29, 509 (1941)
- 35) G.Williams, Trans.Faraday Soc. 60, 1552 (1964)
- 36) B.E.Conway, E.M.Beatty, P.A.DeMaine, Electrochim.Acta 7,  
39 (1962)

- 37) F.B.Bundy, J.appl.Physics 32, 483 (1961)
- 38) Reference Electrodes, herausgegeben von D.J.G.Ives, G.J.Janz Academic Press, New York, London 1961
- 39) K.J.Vetter, D.Otto, Z.Elektrochem. 60, 1072 (1956)
- 40) K.E.Heusler, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 72, 1197 (1968)
- 41) M.Breiter, C.A.Knorr, R.Meggle, Z.Elektrochem. 59, 153 (1955)
- 42) Handbook of Chemistry and Physics, Chem.Rubber Co., 47th Ed. 1966-67
- 43) International Critical Tables Vol.III, 1928
- 44) O.Redlich, J.Bigeleisen, J.Amer.chem.Soc. 64, 758 (1942)
- 45) L.A.Dunn, Trans.Faraday Soc. 62, 2348 (1966)
- 46) O.Redlich, P.Rosenfeld, Z.Elektrochem. 37, 705 (1931), Z.physik.Chem. A 155, 65 (1931)
- 47) F.Vaslow, J.physic.Chem. 70, 2286 (1966)
- 48) M.H.Lietzke, J.V.Vaughen, J.Amer.chem.Soc. 77, 876 (1955)
- 49) J.R.Krichevsky, A.A.Ilyinskaja, J.physik.Chem.(russ.) 19, 621 (1945)
- 50) W.Geffken, Z.physik.Chem. A 155, 1 (1931)
- 51) D.A.Lown, H.R.Thirsk, Lord Wynne-Jones, Trans.Faraday Soc. 64, 2073 (1968)
- 52) D.A.Lown, H.R.Thirsk, Lord Wynne-Jones, Trans.Faraday Soc. 66, 51 (1970)
- 53) P.G.Tait, Report on some of the physical properties of fresh-water and sea-water.1888.The Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S.Challenger Vol.2, Part IV.S.P.LXI.
- 54) R.E.Gibson, J.Amer.chem.Soc. 56, 4 (1934), 57, 284 (1935)
- 55) G.Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Voss, Leipzig 1907
- 56) H.Gerischer, W.Mehl, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 59, 1049 (1955)
- 57) B.E.Conway, J.E.Desnoyers, A.C.Smith, Philos.Trans.Roy.Soc. (London) Ser.A 256, 389 (1964)

- 58) B.E.Conway, J.O'M.Bockris, Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 1, 95, Butterworths, London 1954
- 59) W.F.McDevit, F.A.Long, Chem.Rev. 51, 119 (1952)
- 60) D.D.Eley, Trans.Faraday Soc. 35, 1281 (1939)
- 61) H.S.Frank, M.W.Evans, J.chem.Physics 13, 507 (1945)
- 62) R.Zana, E.Yeager, J.physic.Chem. 71, 521 (1967)
- 63) A.Eucken, Z.Elektrochem. 51, 6 (1948)
- 64) J.D.Bernal, R.H.Fowler, J.chem.Physics 1, 515 (1933)
- 65) Y.Kobayazi, J.Sci.Hiroshima Univ.A 9, 241 (1939)
- 66) R.H.Stokes, R.A.Robinson, Trans.Faraday Soc. 53, 301 (1957)
- 67) J.Padova, J.chem.Physics 39, 1552 (1963), 40, 691 (1964)
- 68) P.Mukerjee, J.physic.Chem. 65, 740 (1961), 70, 2708 (1966)
- 69) G.Curthoys, J.G.Mathieson, Trans.Faraday Soc. 66, 43 (1970)
- 70) A.M.Couture, K.J.Laidler, Canad.J.Chem. 34, 1209 (1956)
- 71) E.Glueckauf, Trans.Faraday Soc. 61, 914 (1965),  
64, 2423 (1968)
- 72) K.Fajans, O.Johnson, J.Amer.Chem.Soc. 64, 668 (1942)
- 73) L.G.Hepler, J.physic.Chem. 61, 1426 (1957)
- 74) W.Geffken, Naturwissenschaften 19, 321 (1931)
- 75) R.M.Noyes, J.Amer.chem.Soc. 86, 971 (1964)
- 76) B.E.Conway, R.E.Verrall, J.E.Desnoyers, Z.physik.Chem. 230, 157 (1965)
- 77) P.Debye, J.chem.Physics 1, 13 (1933)
- 78) B.E.Conway, Proton Transfer and Solvation, Modern Aspects of Electrochemistry No. 3, 43, herausgegeben von J.O'M. Bockris, B.E.Conway, Butterworths, London 1964
- 79) E.Wicke, M.Eigen, Th.Ackermann, Z.physik.Chem.N.F. 1, 340 (1954)
- 80) M.Eigen, Discuss.Faraday Soc. 24, 235 (1957)
- 81) Th.Ackermann, Discuss.Faraday Soc. 27, 180 (1957)

- 82) K.J.Vetter, G.Klein, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges. physik.Chem. 66, 760 (1962)
- 83) M.Y.Temkin, J.physik.Chem. (russ.) 14, 1153 (1940), 15, 296 (1941)
- 84) R.R.Dogonadze, A.M.Kuznetsov, V.G.Levich, Electrochim. Acta 13, 1025 (1968)
- 85) M.Salomon, B.E.Conway, Discuss.Faraday Soc. 39, 223 (1965)

## Lebenslauf

=====

Am 19. Februar 1939 wurde ich, Lutz Ernst Heinrich Gaiser, als Sohn des Kaufmanns Ernst Gaiser und seiner Ehefrau Karoline Gaiser, geborene Kreeb, in Zwickau geboren.

Nach dem Tode meines Vaters als Soldat im Jahre 1943 kehrte meine Mutter in ihr Elternhaus nach Göppingen zurück. Dort verbrachte ich meine Schulzeit und legte 1958 die Reifeprüfung am Hohenstaufen-Gymnasium in Göppingen ab.

Im Sommersemester 1958 begann ich an der Technischen Hochschule in Karlsruhe mit dem Studium der Chemie und bestand dort die Diplom-Vorprüfung im Juli 1961. Das Diplomexamen in Chemie legte ich im April 1964 ab, nachdem ich das Studium an der Technischen Hochschule in Stuttgart fortgesetzt hatte.

Am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart arbeitete ich unter der Leitung von Privatdozent Dr.K.E.Heusler an meiner Diplomarbeit über die Kinetik der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Nickel. Ab 1966 war ich als wissenschaftlicher Assistent am gleichen Institut tätig. Neben meiner hier vorliegenden Dissertation beschäftigte ich mich ebenfalls unter der Leitung von Privatdozent Dr.K.E. Heusler mit der Kinetik der Zink- und Cadmiumelektrode.

Seit 1966 bin ich mit Annelott Rall aus Göppingen verheiratet. 1967 wurde unser Sohn Cornelius und 1970 unsere Tochter Viola geboren.