



Abb. 24. Druckabhängigkeit der stationären Abscheidungsgeschwindigkeit 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 α innerhalb der Meßgenauigkeit vom Druck unabhängig ist. Das gilt auch für die stationären Stromspannungskurven in 0.01 m Perchlorsäure (Abb. 26).