

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  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$  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

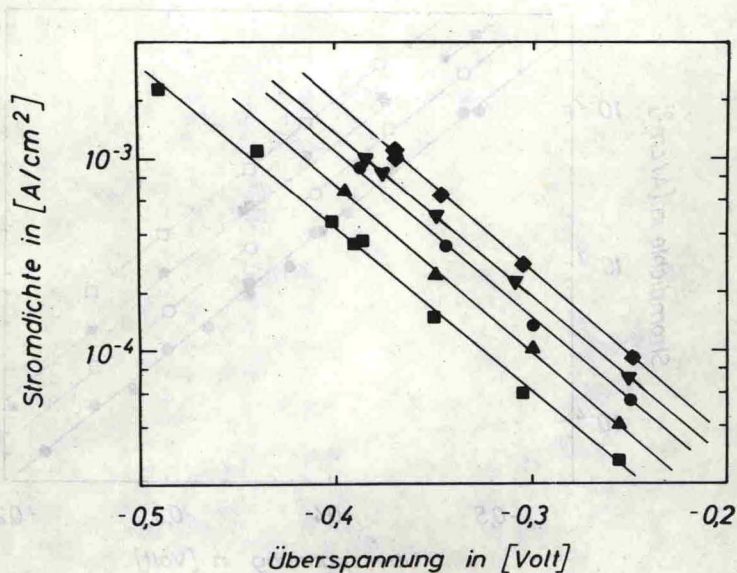


Abb. 26. Stationäre Stromspannungskurven für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus 0.01 m Perchlorsäure + 1.99 m Natriumperchlorat bei den Drucken (■) 1 bar, (▲) 0.4 kbar, (●) 1.0 kbar, (▼) 1.5 kbar, (◆) 2.35 kbar.

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  $\geq 0.5 \text{ kbar}$  ein für beide Lösungen gleiches Aktivierungsvolumen von  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger} = -12.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ .