

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-

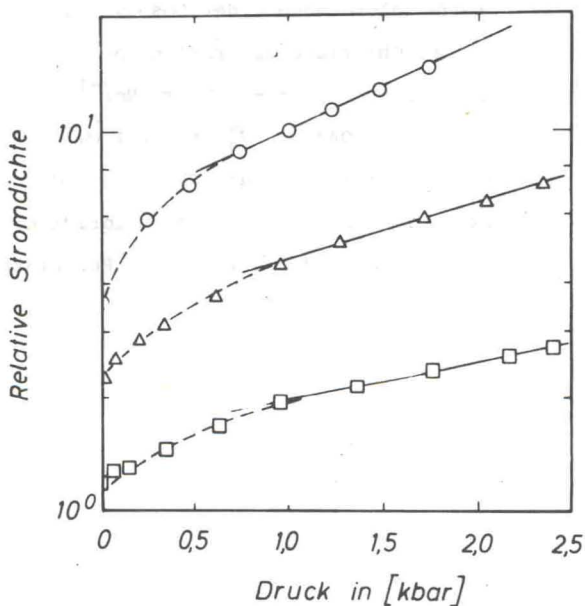


Abb. 31. Druckabhängigkeit der stationären Abscheidungs geschwindigkeit von Wasserstoff bei konstanten Überspannungen von  $\eta = -395$  mV (O) und  $\eta = -200$  mV ( $\Delta$ ,  $\square$ ) an Silber aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat (O), aus 0.17 m Perchlorsäure + 0.044 m Natriumchlorid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

