

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 μ sec bis 10 m sec Dauer aus einem Impuls-generator c) auf einen Potentiostaten d) gegeben. Das Elektrodenpotential stellte sich mit einer Anstiegszeit von wenigen μ 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 μ sec Dauer und Anstiegszeiten $\leq 0.1 \mu$ 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 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 beeinflusst³¹⁾. 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 Verfahren³⁸⁾ hergestellt. Der Vielfalt berichteter Herstellungsmethoden wurde eine neue hinzugefügt. Auf gewandeltem Silberdraht wurde Silberoxid elektrophoretisch aus einer methanolischen Suspension bei etwa 350 V abgeschieden.