

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

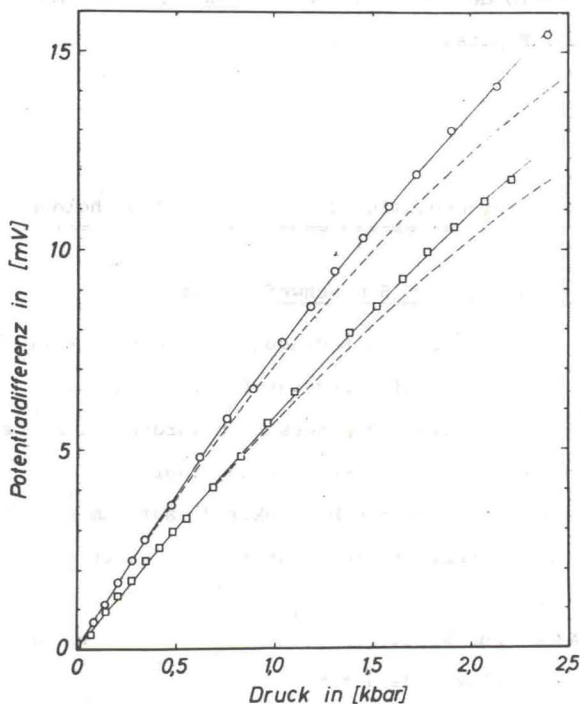


Abb. 18. Die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung der Zelle (51) bei verschiedenen Drucken und der Zellspannung bei Atmosphärendruck.

(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 ΔK_1 berechnet.

Zur optimalen Anpassung der Experimente nach (47) oder (50) mußten anders als bei reinen HCl-Lösungen etwas unterschiedliche Werte für ΔV_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 ΔV_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 H_2SO_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