

Abb. 19. Oszillogramm des zeitlichen Stromverlaufs (obere Kurve) beim potentiostatischen Einschalten einer konstanten Überspannung von  $-255$  mV für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus  $0.5$  m Schwefelsäure. Zeitskala:  $20$  msec/Einheit, Strom:  $0.2$  mA/Einheit. Untere Kurve: Spannungsimpuls ( $0.1$  V/Einheit). Die Nullpunkte der Zeitskala für die beiden Kurven sind gegeneinander verschoben.

auftritt und der zum Aufladen der Doppelschichtkapazität dient, ist in der Abbildung nicht sichtbar, da dieser Vorgang unter den vorliegenden Bedingungen bereits nach  $< 10$   $\mu$ sec abgeschlossen war. Deutlich ist jedoch der Knick im Strom-Zeit-Verlauf zu sehen, der dem Übergang von der Doppelschichtaufladung zum Anfangsstrom der Elektrodenreaktion entspricht.

Die Differenz zwischen den jeweiligen Strömen  $j(t)$  zur Zeit  $t$  und dem stationären Strom  $j(\infty)$  klingt exponentiell ab. Es gilt die Beziehung<sup>56)</sup>:

$$\frac{j(t) - j(\infty)}{j(0) - j(\infty)} = \exp - t/\tau \quad (55),$$

aus der sich mit dem gemessenen stationären Strom durch Extrapolation auf  $t \rightarrow 0$  der Anfangsstrom  $j(0)$  ergibt. Mit diesem Verfahren erhält man zuverlässige Werte des Anfangsstromes, solange die für die Elektrodenreaktion charakteristische Abklingzeit  $\tau$  groß ist gegen die Abklingzeit  $\tau' \approx 10 \mu\text{sec}$  für die Aufladung der Doppelschichtkapazität. Der Anfangsstrom ließ sich nur ungenau aus dem Knick im Stromverlauf ermitteln, den man am Ende der Doppelschichtaufladung beobachtet.

In Abb. 20 ist der Strom-Zeit-Verlauf nach (55) für drei verschiedene Überspannungen aufgetragen. Man sieht in der Abbildung, daß sich die Abklingzeiten mit zunehmender Überspannung verkürzen.

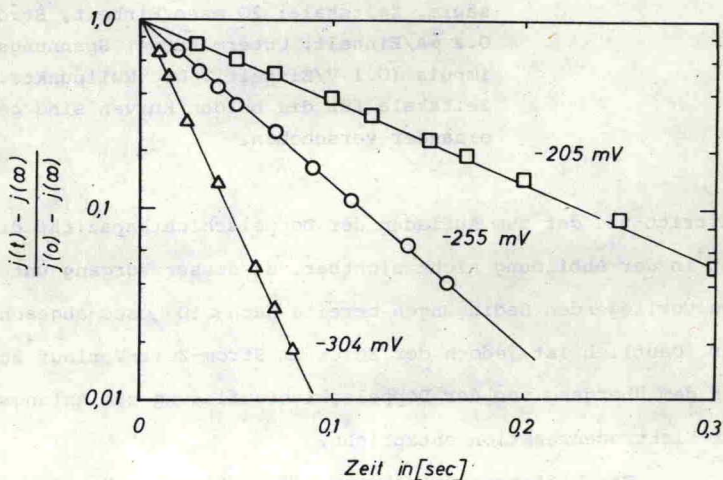


Abb. 20. Differenz zwischen den Strömen  $j(t)$  zur Zeit  $t$  und den stationären Strömen  $j(\infty)$  beim potentiostatischen Einschalten verschiedener konstanter Überspannungen für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus 0.5 m Schwefelsäure.