

Bei der Ermittlung der Abklingzeiten aus dem Strom-Zeit-Verlauf und damit auch der Anfangsströme  $j(0)$  muß man bei hohen Stromdichten berücksichtigen, daß sich während der Stromänderung auch der Ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten laufend ändert. Die Bedingung eines konstanten Potentialabfalls in der elektrolytischen Doppelschicht ist dann nicht mehr erfüllt. Der Fehler, den man dadurch bei der Bestimmung der Abklingzeiten macht, wird jedoch vernachlässigbar, wenn man zur Auswertung nur den letzten Teil des Strom-Zeit-Verlaufes heranzieht, in dem die absoluten Differenzen  $j(0) - j(\infty)$  auch bei hohen Stromdichten  $j(0)$  und  $j(\infty)$  schon klein sind. Der Ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten wurde in getrennten Experimenten aus der Spannungsänderung unmittelbar nach Beginn eines Stromimpulses ermittelt.

In Abb. 21 sind Anfangsstromspannungskurven  $j(0) = f(\eta)$  und stationäre Stromspannungskurven  $j(\infty) = f(\eta)$  bei 1 bar und 1.8 kbar dargestellt. Bei allen Drucken ergibt sich aus den Anfangsstromspannungskurven und den stationären Stromspannungskurven innerhalb der Meßgenauigkeit derselbe Durchtrittsfaktor  $\alpha = 0.44 \pm 0.02$ , der in befriedigender Übereinstimmung mit den Messungen von Gerischer und Mehl<sup>56)</sup> steht, die für den Durchtrittsfaktor  $\alpha_A$  der Anfangsstromspannungskurven  $\alpha_A = 0.46 \pm 0.03$  und für den Durchtrittsfaktor  $\alpha_{st}$  der stationären Stromspannungskurven  $\alpha_{st} = 0.48 \pm 0.03$  fanden. Ebenso ergibt sich für den Quotienten  $D$ , der durch (56) definiert ist

$$D = \frac{j(\infty)}{j(0)} \quad (56)$$

aus Abb. 21 ein Wert von  $D \approx 0.5$ , der mit dem von Gerischer und Mehl<sup>56)</sup> angegebenen Wert von  $D \approx 0.4$  verglichen werden kann. Man

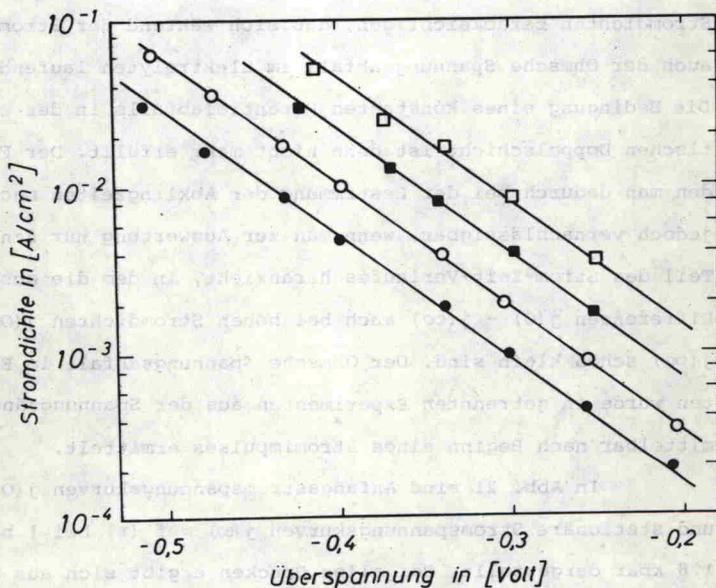


Abb. 21. Stationäre Stromspannungskurven (volle Symbole) und Anfangsstromspannungskurven (offene Symbole) bei Atmosphärendruck (Kreise) und bei 1.8 kbar (Quadrate) für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus 0.5 m Schwefelsäure.

sieht in Abb. 21 ferner, daß bei einer beliebigen konstanten Überspannung  $\eta$  die relative Stromzunahme bei Druckerhöhung sowohl für die stationären Ströme wie für die Anfangsströme gleich groß ist.

In Abb. 22 sind Einschaltkurven bei verschiedenen Drucken gemäß (55) aufgetragen. Daraus kann man die Druckabhängigkeit der Abklingzeiten  $\tau$  entnehmen. Die Messung in Abb. 22