

Abb. 22. Differenz zwischen den Strömen  $j(t)$  zur Zeit  $t$  und dem stationären Strom  $j(\infty)$  beim potentiostatischen Einschalten einer konstanten Überspannung von  $-300 \text{ mV}$  für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus  $0.5 \text{ m}$  Schwefelsäure.

bezieht sich auf eine konstante Überspannung  $\eta = -0.3 \text{ Volt}$ .

Die Potential- und Druckabhängigkeit der Abklingzeiten  $\tau$  für den Potentialbereich zwischen  $-0.2$  und  $-0.5 \text{ Volt}$  und für die Drucke  $1 \text{ bar}$ ,  $1.0 \text{ kbar}$  und  $1.8 \text{ kbar}$  ist in Abb. 23 eingezeichnet. Diese Beziehungen ergeben sich aus Messungen, wie sie in den Abbildungen 20 und 22 dargestellt sind.

Ein Vergleich der Potential- und Druckabhängigkeit der stationären Ströme, der Anfangsströme und der Abklingzeiten

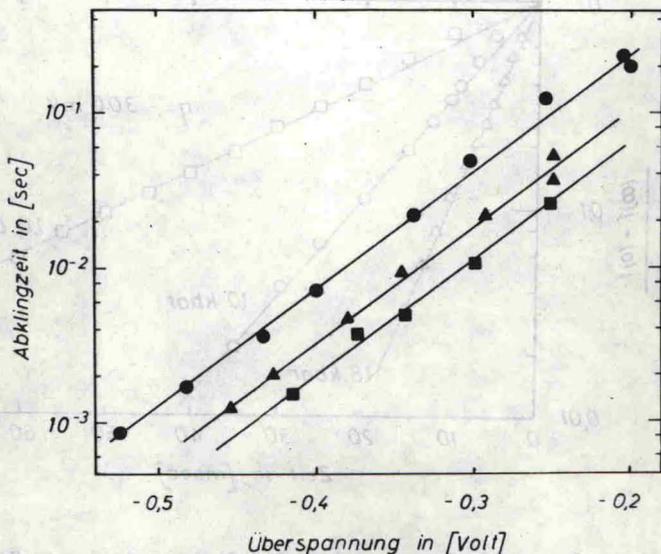


Abb. 23. Abklingzeiten  $\tau$  nach (55) für die Wasserstoffabscheidung an Kupfer aus 0.5 m Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Überspannung bei (●)  $P = 1$  bar, (▲)  $P = 1.0$  kbar und (■)  $P = 1.8$  kbar.

zeigt, daß sich für alle diese Größen aus der Potentialabhängigkeit derselbe Durchtrittsfaktor  $\alpha$  und aus der Druckabhängigkeit nach (25) dasselbe scheinbare Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$  ergibt. Die relativen Änderungen der Ströme und der Abklingzeiten mit dem Druck sind in Abb. 24 durch die dreieckigen Symbole wiedergegeben. Die durch andere Symbole gekennzeichneten Meßpunkte in der für Kupfer geltenden Kurve sind in Perchloratlösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration gewonnen worden und werden im folgenden Abschnitt besprochen. Aus den beiden Meßpunkten