

- [57] D. CAINE & J. B. DAWSON, *J. org. Chemistry* **29**, 3108 (1964).
 [58] E. R. ALTWICKER & C. D. COOK, *J. org. Chemistry* **29**, 3087 (1964).
 [59] T. MATSUURA, *Bull. chem. Soc. Japan* **37**, 564 (1964).
 [60] D. I. SCHUSTER & D. J. PATEL, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2515 (1965).
 [61] D. I. SCHUSTER & C. J. POLOWCZYK, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4502 (1964).
 [62] H. E. ZIMMERMAN & J. S. SWENTON, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1436 (1964); H. E. ZIMMERMAN, *Pure & appl. Chemistry* **9**, 493 (1964); H. E. ZIMMERMAN, R. C. HAHN, H. MORRISON & M. C. WANI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1138 (1965).
 [63] J. HOIGNÈ, K. SCHAFFNER & R. WENGER, *Helv.* **48**, 527 (1965).
 [64] G. S. HAMMOND & N. J. TURRO, *Science* **142**, 1541 (1963).
 [65] D. H. R. BARTON & P. T. GILHAM, *Proc. chem. Soc.* **1959**, 391; *J. chem. Soc.* **1960**, 4596.
 [66] O. L. CHAPMAN, *Adv. Photochemistry* **1**, 323 (1963) [Ed.: W. A. NOYES, JR., G. S. HAMMOND & J. N. PITTS, JR.; Interscience Publishers, New York].
 [67] P. J. KROPP, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3779 (1963).
 [68] H. HART & A. J. WARNING, *Tetrahedron Letters* **1965**, 325.
 [69] D. H. R. BARTON & G. QUINKERT, *J. chem. Soc.* **1960**, 1; vgl. ferner G. QUINKERT, *Angew. Chem.* **77**, 229 (1965).
 [70] R. WIECHERT & E. KASPAR, *Chem. Ber.* **93**, 1710 (1960).
 [71] M. MILLER & H. MARGULIES, *Chem. Comm.* **1965**, 314.

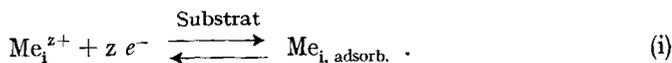
123. Polarographie an Festelektroden V.

Adsorptionskonkurrenz in binären metallischen Monoschichten an Festelektroden

von E. Schmidt und H. R. Gygax

(2. II. 66)

Im Zusammenhang mit der chronoamperometrischen Untersuchung metallischer Monoschichten (vgl. [1]–[4]) ist das Verhalten *gemischter* Metallbedeckungen von Interesse, die sich aus mehreren adsorbierten Spezies Me_i ,_{adsorb.} zusammensetzen und durch zeitlich oder potentialmässig gestaffelte Entladung verschiedener Metallkationen Me_i^{z+} an der gleichen Unterlage zustande kommen:



Dabei ist zu erwarten, dass gewisse Parameter der den einzelnen Teiladsorbaten als Funktion ihrer Oberflächenkonzentrationen y_i zugeordneten Aktivitätsisothermen $a_i(y_i)$, u. a. die durch (1) definierte Sättigungsbedeckung ${}_s y_i$, keine für das jeweilige

$$a_i(y_i) = \begin{cases} f(y_i) < 1 & \text{für } y_i < {}_s y_i \\ 1 & \text{für } y_i \geq {}_s y_i \end{cases} \quad (1)$$

Metallpaar Adsorbat/Unterlage charakteristischen Konstanten darstellen, sondern, ähnlich wie bei Abscheidungsverfahren in Gegenwart nichtmetallischer Paralleladsorbate [3], durch eine Bedeckungskonkurrenz der an der Monoschicht beteiligten Sorbenden beeinflusst werden.

Zur Prüfung auf derartige Effekte wurden unter Anwendung des früher beschriebenen Kammervorgangs [1] kathodische Strom-Zeit- bzw. Strom-Spannungskurven

$$i = i_{(t,E)} \quad \text{mit} \quad E = E_{\text{start}} - v t \quad (2)$$

einiger binärer Gemische der Depolarisatoren Ti^+ , Pb^{2+} und Bi^{3+} an Silber- oder Kupfer-Elektroden (Tab. 1) aufgenommen und die umgesetzten Strommengen als Funktion der Depolarisatorzusammensetzung ermittelt. Die Elektrolytphase enthielt Chlorid oder Perchlorat als Leitsalz.

Die untersuchten Systeme gehören sämtlich zum sogenannten Vorstufentyp [1] [4], d.h. bei separater Abscheidung der drei Depolarisatormetalle auf den ge-

Tabelle 1. Zusammenstellung der untersuchten Systeme

Nr.	Elektrodenmetall	Depolarisator	Depolarisator	Konzentrationsquotient	Leitsalz (pH)
		Me_1^*	Me_2^*	$m_1:m_2$	
1	Ag	$\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ $1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-3} <$ $m_1 < 9,56 \cdot 10^{-6} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $m_2 = 4,50 \cdot 10^{-4}$ $\text{mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$	1:33 bis 1:5	HClO_4 0,5 M + KCl $4 \cdot 10^{-3}$ M (0,5)
2	Ag	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,46 \cdot 10^{-5} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-3} <$ $m_1 < 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$	TiNO_3 $m_2 = 7,30 \cdot 10^{-4}$ $\text{mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$	1:50 bis 1:7	NH_4ClO_4 0,5 M (4,5)
3	Ag	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $7,30 \cdot 10^{-6} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-3} <$ $m_1 < 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$	TiCl $m_2 = 7,30 \cdot 10^{-4}$ $\text{mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$	1:100 bis 1:7	KCl 0,5 M (4,5)
4	Cu	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,45 \cdot 10^{-5} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-3} <$ $m_1 < 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$	TiCl $m_2 = 7,30 \cdot 10^{-4}$ $\text{mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$	1:50 bis 1:7	KCl 0,5 M (4,5)

*) Unter Me_1 wird das elektropositivere, unter Me_2 das elektronegravere der beiden Systeme Me/Me^{2+} verstanden. m_1 bzw. m_2 bezeichnen die zugehörigen Anfangskonzentrationen des Kations Me^{2+} .

Tabelle 2. Vorstufendaten der untersuchten Kombinationen Depolarisatormetall|Unterlage

Unterlage	Depolarisator	Leitelektrolyt (0,5 M)	Kathodische Vorstufenpotentiale (mV vs rE^*)		Gesamtstromsumme aller Vorpik $s q_i$ ($\text{mAs} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Sättigungsbedeckung $s q_i / z_i$ ($\text{mAs} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Literatur
			1. Vorpik	2. Vorpik			
Ag	Bi^{3+}/Bi	HClO_4/KCl	80 ± 5	—	$0,68 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,01$	[4]
Ag	Pb^{2+}/Pb	NH_4ClO_4	150 ± 5	—	$0,44 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,01$	[3]
Ag	Pb^{2+}/Pb	KCl	100 ± 5	—	$0,55 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$	[3] [4]
Cu	Pb^{2+}/Pb	KCl	100 ± 5	—	$0,50 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,01$	[4]
Ag	Ti^+/Ti	NH_4ClO_4	190 ± 5	15 ± 5	$0,30 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,02$	—
Ag	Ti^+/Ti	KCl	165 ± 5	0 ± 5	$0,30 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,02$	[2] [4]
Cu	Ti^+/Ti	KCl	185 ± 5	15 ± 5	$0,34 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	[4]

*) rE bezeichnet das Ruhepotential einer kompakten Depolarisatormetallelektrode gegenüber der untersuchten Depolarisatorsalzlösung der Konzentration m_{Me} :

$$rE_{\text{Me}} = {}_oE_{\text{Me}} + (R T / z F) \ln m_{\text{Me}}$$

nannten Elektrodenmaterialien ist der Umsatz der ungesättigten Monoschicht mit dem Auftreten scharfer Strommaxima (Vorpik) verbunden, die eine sichere Abgrenzung des ungesättigten Bedeckungsbereiches ($a_i < 1$) gegenüber dem Beständigkeitsgebiet gesättigter Niederschläge (Hauptpik, $a_i = 1$) erlauben und deren maximale Stromsumme ${}_s q_i$, vom Ladungsüberschusseffekt [3] abgesehen, dem Sättigungswert ${}_s y_i$ proportional ist. Ihre Potentialdaten sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Konzentrationsquotienten und das Volumen der Elektrodenkammer (vgl. [1]) sind so bemessen, dass die im Kammerinneren eingeschlossene und für den Ladungsaustausch zur Verfügung stehende Depolarisatormenge N_i nur im Fall der elektronegativeren Komponente Me^{z+} zur gesättigten Bedeckung der Elektrode ausreicht, während das edlere Depolarisatorsystem Me_1/Me_1^{z+} den kritischen Wert der Oberflächenkonzentration nicht erreicht:

$$0 < N_1 < A \cdot {}_s y_1 \quad (\text{elektropositiveres System}) \quad (3a)$$

$$N_2 \geq A \cdot {}_s y_2 \quad (\text{elektronegativeres System}) \quad (3b)$$

Grössen:

N_1 : Depolarisatorinhalt der Kammer bezüglich des Systems Me_1/Me_1^{z+}

N_2 : Depolarisatorinhalt der Kammer bezüglich des Systems Me_2/Me_2^{z+}

A : Elektrodenfläche

Durch diese Bedingung wird sichergestellt, dass die Abscheidung der Spezies Me_2 an einer mit Me_1 partiell vorbedeckten Substratoberfläche erfolgt, ohne dass die letztere zeitweilig die Aktivität der kompakten Reinphase Me_1 annimmt.

Ergebnisse. Wie ein Vergleich der kathodischen Chronoamperogramme der in Tab. 1 zusammengestellten Me_1^{z+}/Me_2^{z+} -Depolarisatorgemische mit den bei gleicher Konzentration und Kammerausdehnung aufgenommenen Strom-Spannungs-Kurven der reinen Komponenten ergibt (Kurvenbeispiel Fig. 1, A–C), wird bei der gemeinsamen Abscheidung zweier Depolarisatoren die Ausbildung der Monoschicht des elektronegativeren Systems Me_2/Me_2^{z+} durch eine submonoatomare Vorbedeckung der Elektrode mit dem elektropositiveren Me_1 -Adsorbat beeinträchtigt, was auf eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Sorbenden $Me_{1, \text{adsorb.}}$ und $Me_{2, \text{adsorb.}}$ im Sinne der eingangs erwähnten Sorptionskonkurrenz schliessen lässt. Zwar beobachtet man in allen Fällen die auf Grund der Elektrolytzusammensetzung (vgl. (3)) erwartete Kombination der Strommaxima, nämlich Vorpik des Systems Me_1^{z+}/Me_1 ($a_1 < 1$) + Vorpik des Systems Me_2/Me_2^{z+} ($a_2 < 1$) + Hauptpik des Systems Me_2^{z+}/Me_2 ($a_2 = 1$)¹⁾, doch ergibt die Auswertung der Pikstromintegrale eine deutliche Verschiebung des Strommengen- bzw. Flächen-Verhältnisses von Vor- und Hauptpik des Me_2 -Systems zugunsten des Hauptpiks, die um so ausgeprägter in Erscheinung tritt, je grösser die im Bereich des Me_1 -(Vor)-Piks umgesetzte Depolarisatormenge ist (Fig. 2). Bei der Auftragung der im Vorpikintervall beider Depolarisatoren insgesamt gemessenen Stromintegralsumme ${}_k q_v$ gegen das kathodische Stromintegral ${}_k q_1$ des Me_1 -Piks resultieren in erster Näherung Geraden gemäss (4) (vgl. Fig. 3), denen offenbar ein

$${}_k q_v = \alpha \cdot {}_k q_1 + \beta \quad (4)$$

¹⁾ Der Hauptpik des Systems Me_1^{z+}/Me_1 entfällt infolge (3a).

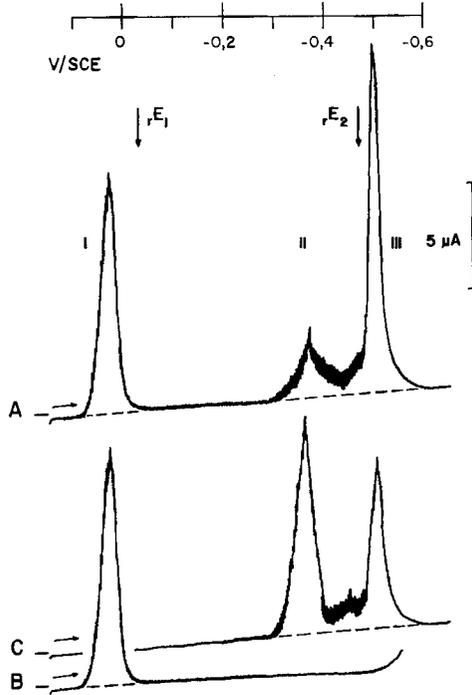


Fig. 1. Vergleich der Strom-Spannungs-Kurve des binären Depolarisatorgemisches Bi^{3+} und Pb^{2+} bei der Reduktion an einer Ag-Elektrode mit den Strom-Spannungs-Kurven der reinen Komponenten Bi^{3+} und Pb^{2+}

—→ Richtung des Potentialvorschubes

- - - Grundstrom

rE_1 : Ruhepotential einer reinen Bi-Elektrode
(elektropositiveres Metall Me_1)

rE_2 : Ruhepotential einer reinen Pb-Elektrode
(elektronegativeres Metall Me_2)

} vgl. Legende zu Tabelle 2

I: Bi-Vorstufe an Ag

II: Pb-Vorstufe an Ag

III: Pb-Hauptstufe

A: Abscheidungskurve des Depolarisatorgemisches $\text{Bi}^{3+} + \text{Pb}^{2+}$ an Ag
($8,8 \cdot 10^{-10}$ Mole Bi^{3+} , $2,2 \cdot 10^{-9}$ Mole Pb^{2+})

B: Abscheidungskurve von Bi^{3+} an Ag ($8,8 \cdot 10^{-10}$ Mole Bi^{3+})

C: Abscheidungskurve von Pb^{2+} an Ag ($2,2 \cdot 10^{-9}$ Mole Pb^{2+})

Depolarisatoren: $9,56 \cdot 10^{-5}$ M $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ (Kurven A, B)

$4,5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Kurven A, C)

Leitsalz: $0,5$ M $\text{HClO}_4 + 4 \cdot 10^{-3}$ M KCl

Elektrodenmetall: Ag; Elektrodenfläche: $A = 0,785$ cm²

Kammerhöhe: $\delta = 5,0 \cdot 10^{-3}$ cm (identisch für A, B, C)

Durchlaufgeschwindigkeit: $v = 0,1$ V pro min

Widerstand im Leitkanal: $R_k = 400$ Ohm

Bei den in den Fig. 1 und 2 angegebenen Potentialen wurde die OHM'sche Spannungskorrektur nicht berücksichtigt.

approximativ linearer Zusammenhang zwischen der Me_1 -Bedeckung (y_1) und dem Sättigungswert der Me_2 -Komponente (y_2 , vgl. (1)) zugrunde liegt.

Dieser Befund spricht für eine *endliche Totalsorptionskapazität* S der Substratoberfläche, die die obere Grenze für die Gesamtmenge aller ungesättigten Teilad-

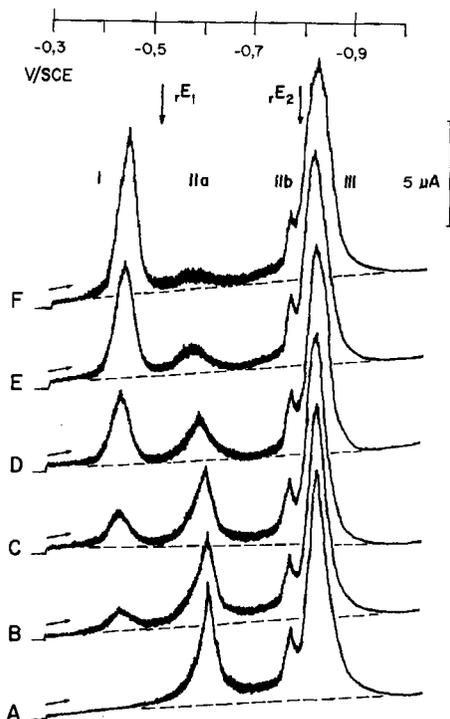


Fig. 2. Strom-Spannungs-Kurven der Abscheidung des Depolarisatorgemisches Pb^{2+} und Tl^+ an Ag in KCl in Abhängigkeit vom Depolarisatorverhältnis $m_{Pb} : m_{Tl}$

—→ Richtung des Potentialvorschubes

----- Grundstrom

rE_1 : Ruhepotential einer reinen Pb-Elektrode (elektropositiveres Metall Me_1)

rE_2 : Ruhepotential einer reinen Tl-Elektrode (elektronegativeres Metall Me_2)

} vgl. Legende zu Tabelle 2

I: Pb-Vorstufe an Ag

IIa, IIb: Tl-Vorstufen an Ag

III: Tl-Hauptstufe

Depolarisatorverhältnis:

A: reine TlCl-Lösung in KCl

B: $m_{Pb} : m_{Tl} = 1:100$

C: $m_{Pb} : m_{Tl} = 1:50$

D: $m_{Pb} : m_{Tl} = 1:20$

E: $m_{Pb} : m_{Tl} = 1:10$

F: $m_{Pb} : m_{Tl} = 1:7$

Depolarisatoren: $7,30 \cdot 10^{-6}$ bis $1,08 \cdot 10^{-4}$ M $Pb(NO_3)_2 + 7,30 \cdot 10^{-4}$ M TlCl

Leitsalz: 0,5 M KCl

Elektrodenmetall: Ag; Elektrodenfläche: $A = 0,785$ cm²

Kammerhöhe: $\delta = 7,5 \cdot 10^{-3}$ cm (identisch für Kurven A bis F)

Durchlaufgeschwindigkeit: $v = 0,1$ V pro min

Widerstand im Leitkanal: $R_k = 1100$ Ohm

sorbate ($a_i < 1$) darstellt und von den letzteren in der Reihenfolge ihrer elektrolytischen Abscheidung in Anspruch genommen wird. Je grösser dabei der von der bei gegebenem Potential thermodynamisch stabileren Me_1 -Vorbedeckung blockierte Oberflächenanteil ausfällt, desto geringer wird die maximale Menge (${}_s y_2$) an Me_2 , die sich auf dem betreffenden Substrat noch als ungesättigtes Adsorbat unterbringen lässt.

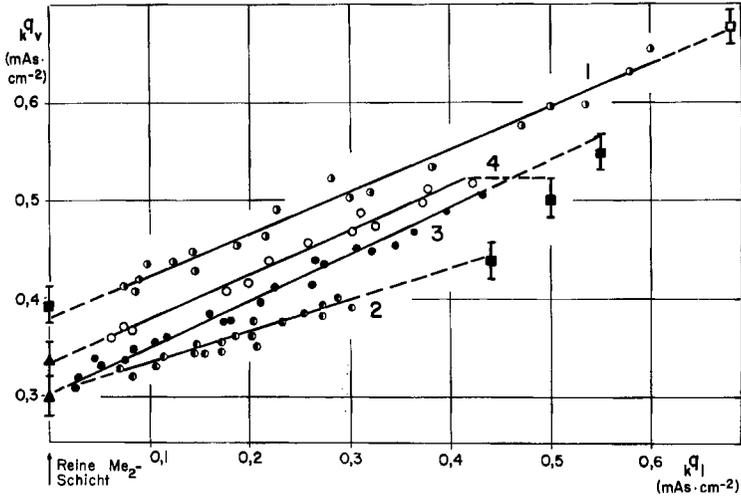


Fig. 3. Darstellung des kathodischen Stromintegrals kq_v der Gesamtvorstufe von Me_1 und Me_2 als Funktion des Stromintegrals kq_1 der kathodischen Vorstufe von Me_1 für die Depolarisatorgemische der Tabelle 1

- Gerade Nr. 1: System (Bi + Pb)/Ag in $HClO_4$ (Nr. 1 in Tabelle 1)
 Gerade Nr. 2: System (Pb + Tl)/Ag in NH_4ClO_4 (Nr. 2 in Tabelle 1)
 Gerade Nr. 3: System (Pb + Tl)/Ag in KCl (Nr. 3 in Tabelle 1)
 Gerade Nr. 4: System (Pb + Tl)/Cu in KCl (Nr. 4 in Tabelle 1)

- kq der reinen Bi-Vorstufe an Ag
 ■ kq der reinen Pb-Vorstufe an Ag, bzw. Cu
 ▲ kq der reinen Tl-Vorstufe an Ag, bzw. Cu
 I Messfehlerspanne ($\pm 0,02 \text{ mAs} \cdot \text{cm}^{-2}$)
 Elektrodenfläche: $A = 0,785 \text{ cm}^2$
 Kammerhöhe: $\delta = 3,0 \text{ bis } 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$
 Durchlaufgeschwindigkeit: $v = 0,1 \text{ V pro min}$

Die Grösse S eines derartigen einfachen Konkurrenzmodells ist entweder (lokalisierte Adsorption an der kristallinen Unterlage vorausgesetzt) durch eine begrenzte Anzahl unspezifischer Sorptionsplätze oder durch den Flächenbedarf der Sorbenden bestimmt; bei identischem Wirkungsradius sämtlicher Adsorbatpartikel gilt für die Flächenkonzentrationen y_i von k koexistierenden Teiladsorbaten:

$$\sum_1^k y_i \ll S = \text{konst.} \quad \text{bei } a_i < 1 \quad (5)$$

und analog für den Sättigungszustand der vorliegenden Me_1/Me_2 -Mischschicht:

$$y_1 + {}_s y_2 = S = \text{konst.} \quad \text{bei } a_2 = 1. \quad (6)$$

Zur Nachprüfung von (6) wurden y_1 und y_2 gemäss

$$y_1 = \kappa q_1 / z_1 \tag{7a}$$

und

$$s y_2 = (\kappa q_v - \kappa q_1) / z_2 \tag{7b}$$

durch die gemessenen Stromintegrale κq_1 und κq_v ausgedrückt²⁾ und ihre Summe als Funktion des Quotienten $\kappa q_1 / \kappa q_v$ dargestellt (Fig. 4):

$$\kappa q_1 / z_1 + (\kappa q_v - \kappa q_1) / z_2 = S_{(\kappa q_1 / \kappa q_v)} \tag{8}$$

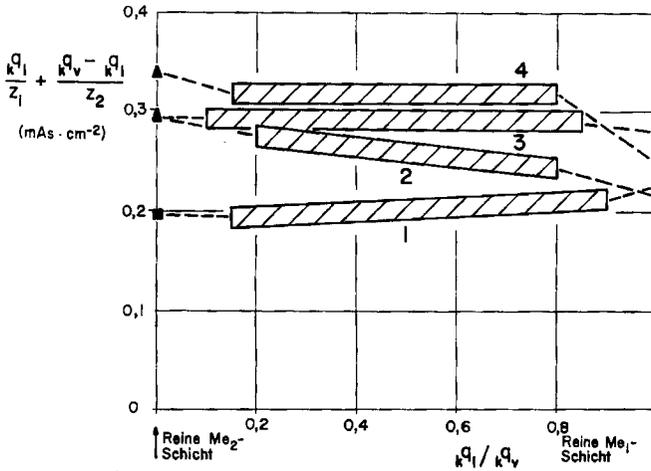


Fig. 4. Darstellung der Summe $\frac{\kappa q_1}{z_1} + \frac{\kappa q_v - \kappa q_1}{z_2}$ als Funktion des Quotienten $\kappa q_1 / \kappa q_v$ (vgl. Gl. (8)) für die Depolarisatorgemische der Tabelle 1

- Gerade Nr. 1: System (Bi+Pb)/Ag in HClO₄ (Nr. 1 in Tabelle 1)
- Gerade Nr. 2: System (Pb+Ti)/Ag in NH₄ClO₄ (Nr. 2 in Tabelle 1)
- Gerade Nr. 3: System (Pb+Ti)/Ag in KCl (Nr. 3 in Tabelle 1)
- Gerade Nr. 4: System (Pb+Ti)/Cu in KCl (Nr. 4 in Tabelle 1)

Die Sättigungsbedeckungen s_i / z_i der reinen metallischen Monoschichten Me₁ bzw. Me₂ sind in Tabelle 2, Spalte 7 aufgeführt.

Unter Berücksichtigung einer relativ grossen Streuung der Pikflächenvermessung ($\Delta \pm 0,02$ mAs cm⁻²) zeigt die Auftragung die in (6) geforderte Konstanz der Bedeckungssumme etwa im Intervall $0,2 < \kappa q_1 / \kappa q_v < 0,8$, wobei die S-Werte zwischen den Sättigungsbedeckungen $s_i = q_i / z_i$ (vgl. Tab. 2) der reinen Bi-, Pb- bzw. Ti-Monoschichten liegen. Die mit dem Ansatz eigentlich nicht zu vereinbarenden, teilweise beträchtlichen Differenzen, sowohl der untersuchten binären Systeme wie auch der Reinschichten untereinander, dürften den Ergebnissen früherer Untersuchungen nach [3] wenigstens zum Teil durch unterschiedliche Anionenbelegung der Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit von Elektrolyt- und Schicht-Zusammensetzung bedingt sein.

²⁾ Die Ladungszahlen z_1 und z_2 bezeichnen, sofern das betreffende Teilsystem mit einem Überschusseffekt behaftet ist, Effektivwerte (vgl. [3]).

Auffälligerweise bleibt bei den Systemen mit Tl^+ als elektronegativerer Komponente (Nr. 2–4 der Tabelle 1) die Höhe bzw. Fläche des zweiten Tl -Vorpiks annähernd unabhängig von der Me_1 -Vorbedeckung (Fig. 2). Ein solches Verhalten rechtfertigt die Unterteilung der Tl -Bedeckung in zwei diskrete, den beiden Vorpiken entsprechende Aktivitätsniveaus, von denen im untersuchten Intervall der Schichtzusammensetzung nur das elektropositivere der Konkurrenzwirkung der Me_1 -Bedeckung unterliegt.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. HUBER für das unseren Versuchen entgegengebrachte Interesse.

SUMMARY

The simultaneous reduction of binary mixtures of the depolarizers Tl^+ , Pb^{2+} , and Bi^{3+} from aqueous solutions on the surface of Ag- and Cu-electrodes is studied chronoamperometrically in view of the behaviour of the metallic monolayer, using a chamber type cell. The current balance of the electrode reaction is verified by coulometrical evaluation of the chronoamperograms.

The current/time curves of the individual depolarizer systems mentioned show a so-called prewave region of unsaturated covering of the electrode, within which the activity of the reduced metal is less than unity.

The quantity of the more electropositive depolarizer Me_1 available for the reduction is less than one metallic monolayer of Me_1 . This results in the deposition of the more electronegative metal Me_2 – present in excess – on an electrode partially covered by Me_1 . The combinations ($Me_1 + Me_2$)/electrode are ($Bi + Pb$)/Ag, ($Pb + Tl$)/Ag, and ($Pb + Tl$)/Cu.

The formation of the monolayer consisting of Me_2 is influenced by the partial monolayer of Me_1 already formed. The more the adsorbed Me_1 approaches a monolayer of Me_1 , the less Me_2 is adsorbed in the unsaturated region. The total adsorption capacity of the Ag- and Cu-surface is a finite quantity, consisting of the submonatomic contributions of the two components.

Institut für Anorganische, Analytische und
Physikalische Chemie der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *Helv.* **48**, 1178 (1965).
 - [2] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *Helv.* **48**, 1584 (1965).
 - [3] E. SCHMIDT, H. R. GYGAX & P. BOEHLEN, *Helv.* **49**, 733 (1966).
 - [4] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *J. electroanal. Chemistry*, im Druck.
-