

BIBLIOGRAPHIE

- [1] TH. POSTERNAK & D. REYMOND, *Helv.* **36**, 260 (1953); TH. POSTERNAK, A. RAPIN & A. L. HAENNI, *Helv.* **40**, 1594 (1957).
 [2] B. MAGASANIK & E. CHARGAFF, *J. biol. Chemistry* **174**, 173 (1948); B. MAGASANIK, R. E. FRANZL & E. CHARGAFF, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2618 (1952).
 [3] TH. POSTERNAK & F. RAVENNA, *Helv.* **30**, 441 (1947).
 [4] TH. POSTERNAK & H. FRIEDLI, *Helv.* **36**, 251 (1953).
 [5] TH. POSTERNAK & D. REYMOND, *Helv.* **38**, 195 (1955).
 [6] A. RAPIN, A. L. HAENNI & TH. POSTERNAK, *Helv.* **50**, 1801 (1967).
 [7] W. R. CHRISTIAN, C. J. GOGEK & C. B. PURVES, *Canad. J. Chemistry* **29**, 911 (1951).
 [8] TH. POSTERNAK, D. REYMOND & W. HAERDI, *Helv.* **38**, 191 (1955).
 [9] L. BRUNEL, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **150**, 986 (1910).
 [10] C. J. GOGEK, R. Y. MOIR, J. A. McRAE & C. B. PURVES, *Canad. J. Chemistry* **29**, 938 (1951).
 [11] A. GUILLEMONAT, *Ann. Chim.* [11], **77**, 143 (1939).

188. Zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens aufgedampfter Silberschichten

2. Mitteilung

von H. E. Hintermann und G. Trümpler

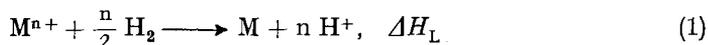
(4. VIII. 67)

Einleitung. – In einer früheren Mitteilung [1] haben wir über die elektrochemische Potentialentwicklung an dünnen, im Vakuum aufgedampften Silberschichten berichtet. Solche Kondensate zeigen einen gegenüber dem Massivzustand des rekristallisierten und entspannten Metalles erhöhten Gehalt an freier Energie, verursacht durch Gitterstörungen (Fehlstellen, Versetzungen, Stapelfehler u. a.) und kleine Primärteilchengrösse. Nach FRICKE [2] ist die damit verbundene Vermehrung des Wärmeinhaltes ein alle Ursachen der Aktivität umfassender pauschaler Maßstab des aktiven Zustandes, der sich in einer Negativierung der Potentialeinstellung bzw. einer Verschiebung des Elektrodengleichgewichtes in der Richtung des Ionenzustandes des Metalles hin auswirkt. Durch weitgehend variierbare Aufdampfbedingungen, durch die chemische Natur, Oberflächenbeschaffenheit und Temperatur des Substrates kann die Struktur der Schicht beeinflusst werden. An den dünnsten der untersuchten Silberschichten ($\approx 50 \text{ \AA}$) wurden Negativierungen bis zu 35 mV gemessen [1].

In dieser Arbeit soll die durch die Erhöhung der gesamten Energie bewirkte Negativierung des Ruhepotentials mit den das Elektrodenpotential bestimmenden Faktoren in Zusammenhang gebracht werden. Insbesondere wird die Sublimationsenergie aktiver Metalle anhand der KOSSEL-STRANSKI'schen Theorie über die Bindungsfestigkeit von Atomen an Oberflächen diskutiert und mit der Negativierung des reversiblen Elektrodenpotentials in Beziehung gebracht.

Theoretischer Teil

Elektrodenpotential-bestimmende Faktoren. Geht man von der einfachen galvanischen Kette H_2/H^+ , M^{n+}/M aus und betrachtet einen Stromfluss von links nach rechts, so beschreibt die Gleichung



den Reaktionsablauf. Die dabei einhergehende Änderung des thermodynamischen Potentials ΔG ergibt sich als die Differenz der freien Enthalpien der Produkte und Edukte

$$\Delta G = (G_M + n G_{H^+}) - \left(G_{M^{n+}} + \frac{n}{2} G_{H_2} \right). \quad (2)$$

Ersetzt man die thermodynamischen Potentiale der einzelnen Komponenten durch $G = G^0 + RT \ln a$, wobei G^0 das thermodynamische Potential des Standardzustandes bedeutet und a die Aktivität, und setzt man ΔG gleich der elektrischen Nutzarbeit $-nFE$, so erhält man die bekannte Form der NERNST'schen Gleichung für das Elektrodengleichgewichtspotential E

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M}. \quad (3)$$

Für reine, rekristallisierte Metalle im Massivzustand ist die Aktivität definitionsgemäss $a_M = 1$. Aktive Metallelektroden jedoch zeigen eine erhöhte Aktivität a_M . Daraus ergibt sich eine Erniedrigung des konzentrationsabhängigen Gliedes in Gl. (3) und damit auch eine Negativierung des reversiblen Elektrodenpotentials E .

Das Elektrodenpotential eines Metalles lässt sich bei konstantem Druck thermodynamisch mit seiner Lösungswärme ΔH_L in Beziehung bringen nach

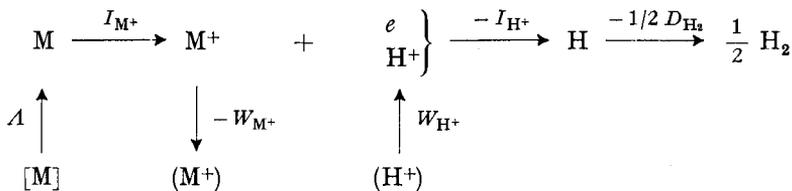
$$\Delta G = -nFE = \Delta H_L - T\Delta S, \quad (4)$$

wobei ΔH_L die bei der Reaktion auftretende Wärmetönung und ΔS die die Reaktion begleitende Entropieänderung bedeuten.

Die Ordnung der Lösungswärmen der Metalle entspricht der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe, in Übereinstimmung mit der Näherungsgleichung

$$\Delta G = -nFE \approx \Delta H_L. \quad (5)$$

Es lassen sich deshalb bei der Aufspaltung des Lösevorganges eines Metalles in Teilreaktionen und durch Diskussion der die Lösungswärme zusammensetzenden Teilenergien direkt Rückschlüsse auf die das Elektrodenpotential bestimmenden Faktoren ziehen. Nach BUTLER [3] lässt sich dieser Lösevorgang in folgende Teilreaktionen zerlegt denken:



Dabei bedeuten:

- [M], H₂: Metall im Grundzustand bzw. molekularer Wasserstoff
- M, H: Metall atomar in Dampfform bzw. atomarer Wasserstoff
- M⁺, H⁺: Metall-Ion bzw. Wasserstoff-Ion
- (M⁺), (H⁺): hydratisiertes Metall- bzw. Wasserstoff-Ion
- A: Sublimationsenergie
- I_{M⁺}, I_{H⁺}: Ionisationsenergie
- W_{M⁺}, W_{H⁺}: Hydratationsenergie
- D_{H₂}: Dissoziationsenergie

Für ein einwertiges Metall ergibt sich die Lösungswärme ΔH_L aus der algebraischen Summe der Teilenergien zu:

$$\Delta H_L = A + I_{M^+} - W_{M^+} - \left(\frac{1}{2} D_{H_2} + I_{H^+} - W_{H^+} \right). \quad (6)$$

Der Klammerausdruck enthält nur auf Wasserstoff bezügliche Energiegrößen und ist für alle Lösevorgänge gleich und eine Konstante. Für n-wertige Metalle ist er gleich dem n-fachen dieses Wertes. Das Elektrodengleichgewichtspotential und damit die Stellung des Metalles in der Spannungsreihe wird deshalb bestimmt durch die Grösse der Sublimations-, der Ionisations- und der Hydratationsenergie des Metalles und ausserdem von der bei bestimmter Temperatur die Reaktion begleitenden Entropieänderung. Durch Einsetzen der Beziehung (6) in Gl. (4) folgt:

$$\left. \begin{aligned} E &= - \frac{1}{nF} \left[A + I_{M^+} - W_{M^+} - \left(\frac{1}{2} D_{H_2} + I_{H^+} - W_{H^+} \right) - T \Delta S \right] \\ &= - \frac{1}{nF} (A + I_{M^+} - W_{M^+} - T \Delta S) + K, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wobei

$$K = \frac{1}{nF} \left(\frac{1}{2} D_{H_2} + I_{H^+} - W_{H^+} \right)$$

bedeutet.

Die Verdampfungswärme von Metallen lässt sich aus den Dampfdruckkurven, die Ionisationspotentiale aus spektroskopischen und die Hydratationsenergie aus kalorischen Messungen bestimmen. Zur Ermittlung der bei der Reaktion auftretenden Entropieänderung kann die Messung des Temperaturkoeffizienten des Elektrodenpotentials herangezogen werden. Es gilt:

$$dG = V dp - S dT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (8)$$

μ_i : chemisches Potential der Komponente i
 n_i : Molzahlen

Für konstanten Druck p und konstante Molzahlen n_i wird $dG = - SdT$ und

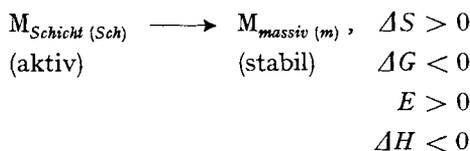
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = - \Delta S, \quad (9)$$

bzw. nach Einsetzen von $\Delta G = - nFE$:

$$- n F \left(\frac{dE}{dT} \right)_p = - \Delta S. \quad (10)$$

Sublimationsenergie aktiver Metalle. Aus dem vorher Gesagten erhellt, dass der einer aktiven Schicht zukommende Mehrgehalt an freier Enthalpie und gesamter Energie erfasst werden kann durch eine elektrochemische Messung der Abweichung des Ruhepotentials und des Temperaturkoeffizienten der EMK (bzw. des thermodynamischen Potentials).

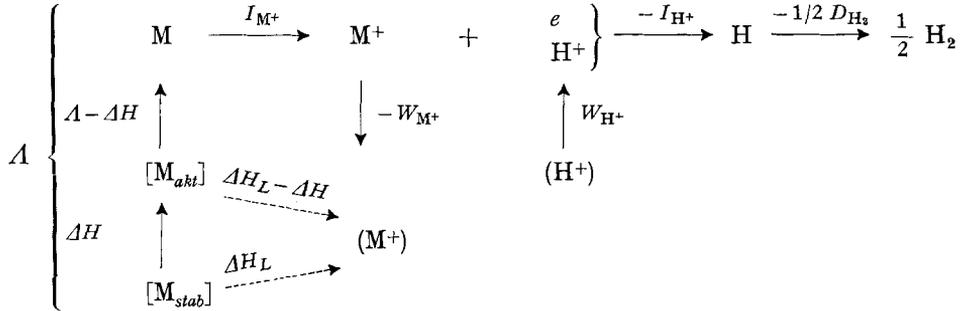
Für den freiwillig verlaufenden Übergang von



kann bei konstantem Druck die Wärmetönung berechnet werden aus einer speziellen Form der GIBBS-HELMHOLTZ'schen Gleichung (Einsetzen der Beziehung (10) in Gl. (4)):

$$\Delta H = H_{Sch} - H_m = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -n F \left[E - T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p \right]. \quad (11)$$

Auf Grund der Messresultate (vgl. exp. Teil) ergibt die numerische Auswertung dieser Gleichung negative Werte für die Wärmetönung ΔH ; die Reaktion verläuft exotherm. Dies bedeutet, dass der Übergang von 1 g-Atom Metall aus dem aktiven Zustand in den Ionenzustand um diesen Betrag ΔH weniger endotherm erfolgt als derjenige ausgehend vom stabilen Metallzustand. Schematisch ausgedrückt:



Aus der Aufspaltung der Lösungswärme ΔH_L in Teilenergien Δ , I_{M^+} , W_{M^+} , $T\Delta S$ geht hervor, dass die Abweichung von der normalen Lösungswärme und damit der Betrag der Negativierung des Schichtpotentials *allein* verursacht wird durch eine Verminderung der Sublimationswärme Δ um den Betrag der Wärmetönung ΔH , die bei der Umwandlung des aktiven Stoffes in den stabilen Zustand frei wird.

$$\Delta_{akt} = \Delta_{stab} - |\Delta H| \quad (12)$$

Die Ionisations- und Hydratationsenergien bleiben für beide Fälle, dem aktiven und dem stabilen Ausgangszustand des Metalles, gleich und konstant; denn es ist irrelevant, ob der zu ionisierende und dann zu hydratisierende atomare Metalldampf durch Verdampfen des massiven oder des aktiven Metalles zustande gekommen ist. Daraus folgt: Die Negativierung des Elektrodenpotentials dünner Schichten ist zurückzuführen auf eine Verminderung der Sublimationsenergie Δ des Schichtmetalles im Vergleich zum Massivmetall. Diese Verminderung der Sublimationsenergie von Metallen in dünner Schicht hängt ab von der Struktur, der Oberflächenentwicklung und der Reinheit des Metalles. Im allgemeinen ist die Abweichung vom normalen Verhalten umso grösser, je dünner die Schichten sind, d. h. je deutlicher die Grenzflächeneffekte gegenüber den Volumenwirkungen hervortreten. Auf Platin oder Graphit als Träger müssten im Prinzip Potentialmessungen bis zu Schichtdicken von wenigen Atomlagen möglich sein. Experimentelle Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass bei extrem dünnen Schichten unkontrollierbare Potentialschwankungen auftreten und eine Messung unmöglich machen. Auf Isolatoren als Substratmaterialien können Schichten nur bis zu einer Schichtdicke untersucht werden, unterhalb der die Schicht in eine Vielzahl kleiner inselartiger Atomanhäufungen ohne durchgehenden elektrischen Kontakt aufbricht.

Mittlere Bindungsfestigkeit und Sublimationsenergie. Bei der Betrachtung von Verweilzeiten, Platzwechselenergien und Verdampfungswahrscheinlichkeiten von auf Oberflächen einfallenden Adatomen geht überall der BOLTZMANN-Faktor $e^{\pm \phi/kT}$ in die Berechnungen ein, wobei ϕ entweder die Platzwechselenergie oder die Ablösearbeit eines Adatoms von der Oberfläche oder die Verdampfungsenergie eines Atoms vom Kondensat bedeutet. Die einfachste Beziehung dieser Art ist von der Form [4]

$$\tau_{ad}^{(n)} = \frac{1}{A_{ad}^{(n)}} \cdot e^{\phi_{ad} + n \varphi_1/kT} = \frac{1}{A_{ad}^{(n)}} \cdot e^{\phi/kT} \quad (13)$$

- τ_{ad} : Verweilzeit eines Adatoms auf der Oberfläche
 k : BOLTZMANN'sche Konstante
 T : absolute Temperatur
 A_{ad} : Im Vergleich zur Exponentialfunktion langsam veränderliche Funktion mit der Temperatur
 n : Zahl der nächsten Nachbarn
 φ_1 : Ablösearbeit von einem einzigen nächsten Nachbarn

Die Verdampfungswahrscheinlichkeit W_{ad} eines Adatoms ist gegeben durch $W_{ad} = 1/\tau_{ad}$. Die Energiegrösse ϕ ist eng mit der Sublimationsenergie Λ des Schichtmetalles verknüpft; deshalb ist es von Bedeutung, sie in jedem Stadium des Schichtaufbaues zu kennen. Absolute Bindungsenergien sind nur halbempirisch und auch dies nur in gewissen Fällen zugänglich. In der Dispersionsformel von HEITLER und LONDON ist die numerische Berechnung an die Kenntnis einer Konstanten gebunden, in die unbekannte Grössen eingehen. Für den grossen Kristall, wo die Zahl der an Ecken und Kanten gebundenen Atome klein ist gegenüber den an Wachstumsstellen w gebundenen, kann im Temperaturbereich des DULONG-PETIT'schen Gesetzes eine gute Näherungsformel angegeben werden. Dieser Makrokristall soll durch den wiederholbaren Schritt abgebaut gedacht werden. Seine gesamte Gitterenergie setzt sich dann zusammen aus der Summe der für jeden einzelnen Schritt nötigen Ablösearbeit ϕ_w an der Wachstumsstelle. Die Gitterenergie, etwa beim absoluten Nullpunkt, setzt sich aber zusammen aus der experimentell zugänglichen Sublimationswärme Λ und der Nullpunktenergie. Nach VOLMER [5] gilt im klassischen Gebiet:

$$N(V_0 - V_w) = \Lambda_T - \frac{5}{2} RT + \sum_1^{3N} \frac{\hbar \nu_i}{e^{\hbar \nu_i/kT} - 1} + \sum_1^{3N} \frac{\hbar \nu_i}{2} \quad (14)$$

- V_0 : Potentielle Energie des freien Bausteines
 V_w : Potentielle Energie des an der Stelle i gebundenen Bausteines
 h : PLANCK'sche Konstante
 N : AVOGADRO'sche Zahl
 ν_i : Schwingungszahl des i -ten Oszillators

Durch eine Reihenentwicklung des ersten Summenterms, Einsetzen des Resultates in Gl. (14) und Dividieren durch N erhält man für die Ablösearbeit eines Atoms

$$\phi_w = V_0 - V_w = \lambda_T + \frac{\hbar T}{2} \text{)}. \quad (15)$$

Im Falle des makroskopischen Kristalles kann Λ gleich der Sublimationswärme für Festkörper aus Tabellenwerken entnommen werden. Für Fremdatome auf Trä-

1) Siehe hiezu auch Appendix 1.

gern anderer Stoffe lässt sich nach DRECHSLER [6] für Bedeckungen $\theta < 1$ die Sublimationsenergie von Fremdatomen befriedigend angeben durch die Näherungsformel

$$A_{12} = \frac{1}{2} \cdot (A_{11} \cdot A_{22})^{1/2} \quad (16)$$

A_{11}, A_{22} : Sublimationswärme des Substrates bzw. Kondensates
 A_{12} : Sublimationswärme der Adatome 2 auf dem Substrat 1

Mittlere Bindungsfestigkeit bei sehr kleinen Kriställchen. Bei sehr kleinen Kriställchen oder Atomanhäufungen, wie sie bei extrem dünnen Schichten vorliegen, ist der Einfluss von Kanten- und Eckenatomen auf die Ablösearbeit eines Bausteines mit einzubeziehen. Anstelle von ϕ_w wird eine mittlere Ablösearbeit $\bar{\phi}_L = V_0 - V_w$ definiert, die nach einer von STRANSKI & KAISCHEW [7] vorgeschlagenen Methode ermittelt werden kann. Man denkt sich dabei den Abbau von Bausteinen einer (001)-Netzebene eines einfach kubischen Kristalles der Kantenlänge L , dem Gitterabstand a und der Besetzung mit n Atomen pro Atomreihe bzw. n^2 Atomen pro (001)-Netzebene in drei Teilschritte zerlegt: Erst werden alle Bausteine der Netzebene bis auf zwei senkrecht zueinanderstehenden Kantenreihen in Richtung der kristallographischen a - und b -Achse abgebaut, dann jene der beiden Kantenreihen bis auf den beiden Reihen gemeinsamen Eckbaustein und schliesslich dieser selbst. Im ersten Falle ist jeder Baustein von drei erstnächsten Nachbarn, im zweiten Falle von zwei und im dritten Falle von nur einem erstnächsten Nachbarn zu trennen. Bezeichnet man die Ablösearbeit von einem einzigen Nachbarn unter Berücksichtigung nur erstnächster Nachbarn mit φ_1 , so ergibt sich die totale Ablösearbeit der Bausteine innerhalb jedes dieser drei Teilschritte zu: $(n-1)^2 \cdot 3 \varphi_1$ bzw. $2(n-1) \cdot 2 \varphi_1$ bzw. $1 \cdot \varphi_1$. Die gesuchte mittlere Abtrennungsarbeit ergibt sich aus der Summe dieser Beträge. Nach Umformen erhält man für $\bar{\phi}_L$:

$$\bar{\phi}_L = 3 \varphi_1 - \frac{2 \varphi_1}{n} = \phi_w - \frac{2 \varphi_1 a}{L}. \quad (17)$$

Aus dieser Beziehung folgt, dass die mittlere Abtrennungsarbeit umso kleiner ist, je kleiner die Länge des Kriställchens ist. Weiter kann daraus geschlossen werden, dass bei gleicher Temperatur der Dampfdruck p_L eines kleinen Kriställchens grösser ist als derjenige p_∞ des Makrokristalles.

Um in einer weiteren Überlegung die für die Dampfdruckerhöhung bzw. Schmelzpunktserniedrigung gültigen Beziehungen zu erhalten, wird die Gl. (13) für die Verdampfungswahrscheinlichkeit ($W = 1/\tau$) logarithmiert und die Verdampfungswahrscheinlichkeit W durch den zu ihr proportionalen Dampfdruck p ersetzt:

$$\ln p = -\frac{\phi}{k T} + \ln A. \quad (18)$$

Setzt man für den Fall des Makrokristalles $p = p_\infty$ und die Ablösearbeit ϕ gleich derjenigen am wiederholbaren Schritt $\phi = \phi_w$, für den Fall des Mikrokristalles $p = p_L$ und die Ablösearbeit ϕ gleich der mittleren Abtrennungsarbeit $\bar{\phi}_L$, so erhält man aus der Differenz der beiden Gleichungen:

$$\ln \frac{p_L}{p_\infty} = \frac{1}{k T} \cdot (\phi_w - \bar{\phi}_L). \quad (19)$$

Unter weiterer Berücksichtigung, dass $(\phi_w - \bar{\phi}_L) = 2\varphi_1 a/L$ und dass φ_1 ausgedrückt werden kann mit Hilfe der spezifischen Oberflächenenergie $\sigma = \varphi_1/2a^2$, erhält man auf 1 Mol bezogen:

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{p_L}{p_\infty} &= \frac{1}{NkT} \cdot \frac{2a}{L} \sigma \cdot 2a^2 \cdot N = \frac{1}{RT} \cdot \frac{4\sigma N a^3}{L} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{4\sigma N v}{L} \\ &= \frac{1}{RT} \cdot \frac{4\sigma V}{L} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{4\sigma M}{\rho \cdot L} \\ \therefore RT \ln \frac{p_L}{p_\infty} &= \frac{4\sigma M}{\rho \cdot L} \end{aligned} \right\} (20)$$

M : Molekulargewicht
 ρ : Dichte
 v : Volumen der Einheitszelle
 V : Molvolumen

Diese Gleichung ist von der gleichen Form wie die THOMSON-GIBBS'sche Gleichung für die Dampfdruckerhöhung kleiner Flüssigkeitströpfchen:

$$RT \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\sigma M}{\rho \cdot r} \quad (21)$$

r : Tröpfchenradius

Die Gleichungen (20) und (21) sagen aus, dass kleine Tröpfchen bzw. kleine Kriställchen instabil sind gegenüber grösseren. Für dünne Schichten bedeutet das eine erleichterte Verdampfung, hauptsächlich in der zweidimensionalen Oberflächenschicht (Oberflächenwanderung).

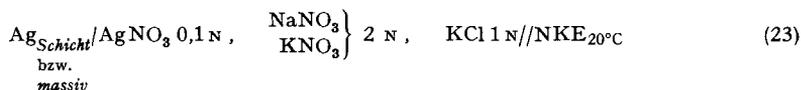
Der Ausdruck $RT \ln p_L/p_\infty$ stellt den reversiblen isothermen Arbeitsbetrag dar, der aufzuwenden ist, um 1 Mol eines Stoffes vom Dampfdruck p_∞ in 1 Mol desselben Stoffes vom Dampfdruck p_L überzuführen. Dieser Energiebetrag entspricht aber gerade dem Unterschied in den thermodynamischen Potentialen der beiden Zustände, d. h. dem Mehrgehalt an freier Enthalpie des aktiven Stoffes über denjenigen des stabilen. Die Differenz ΔG dieser thermodynamischen Potentiale G_L und G_∞ kann nunmehr erfasst werden durch eine elektrochemische Messung der Elektrodenpotentiale an Elektroden des gleichen Materials verschieden aktiver Zustände. Damit ist es in gewissen Fällen möglich (Netzstruktur und unvollkommene Inselbildung), die Grösse der in einer dünnen Schicht vorliegenden Atomagglomerationen abzuschätzen nach:

$$\left. \begin{aligned} RT \ln \frac{p_L}{p_\infty} = \Delta G &= \frac{4\sigma M}{\rho \cdot L} \\ L &= \frac{4\sigma M}{\Delta G \cdot \rho} = (-) \frac{4\sigma M}{nFE \cdot \rho} \propto \frac{1}{E} \end{aligned} \right\} (22)$$

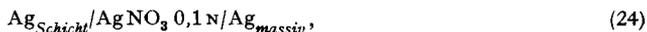
Dabei wird vorausgesetzt, dass die Negativierung des reversiblen Elektrodenpotentials allein auf die Kleinheit der Teilchengrösse zurückzuführen ist. Es ist aber anzunehmen, dass die Erhöhung der freien Enthalpie nicht nur durch die Teilchenkleinheit, sondern z. T. auch durch Fehler im Kristallaufbau verursacht wird. Die auf die vorstehende Weise ermittelten Primärteilchengrössen dünner Schichten sind deshalb zu klein bestimmt. Die Abschätzung führt aber zu einer brauchbaren Grössenordnung, wie durch Ausmessung auf Elektronenmikrographien dünner Schichten hat

bestätigt werden können. Ausserdem ist die THOMSON'sche Gleichung eine Näherungsformel, in der die spezifische Oberflächenenergie σ und die Dichte ρ gleich den entsprechenden Grössen des Massivmetalles gesetzt wurden, was nur bedingt richtig ist. Für beide Fälle wirkt sich der begangene Fehler in Richtung zu kleiner Teilchengrösse aus.

Experimentelles. – Dünne Silberschichten, 50 bis einige 100 Å dick, wurden durch Verdampfen von 99,99% reinem Silber im Vakuum von einigen 10^{-6} Torr auf polierten Glas- und Plexiglas-Trägern hergestellt. Die Dicke wurde nach der Wägemethode unter Zugrundelegen der Festkörperdichte des Massivmetalles bestimmt. Gemessen wurden die EMKK der Ketten:



bzw.



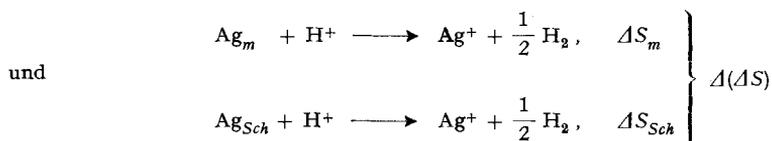
und ihre Temperaturkoeffizienten zwischen 20 und 50°C.

Die Erzeugung der Schichten, der Aufbau und die Ausrüstung der Messzelle, die Zusammensetzung, Bereitung und Reinigung des Elektrolyten, die Probenbehandlung und die Messanordnung sind in [1] ausführlich beschrieben. In der gleichen Arbeit ist auch der zeitliche Potentialverlauf einiger Schichtelektroden in 0,1N AgNO₃ Elektrolyten graphisch dargestellt.

Nach Erreichen einer mit der Zeit innerhalb $\pm 0,5$ mV konstant sich einstellenden Potentialnegativierung wurde an verschiedenen Schichtelektroden (Sch) die Potentialabhängigkeit mit der Temperatur gemessen und mit jener einer Massivsilberelektrode (m) verglichen. Die NKE wurde während des Versuches auf $20,0^\circ \pm 0,1^\circ$ konstant gehalten.

Für die Ketten, Gl. (23) und (24), sind sowohl bei Verwendung von Schicht- oder Massivmetallelektroden die Diffusions- und thermischen Potentiale gleich gross und fallen bei der Bildung der Differenz entsprechender EMKK-Werte aus der Rechnung. Die Temperaturabhängigkeit der Referenz-Massivsilberelektrode (Kette Gl. (24)) gegen Wasserstoff wurde vorgängig geprüft und ihr Verhalten innerhalb 3% von den in der Literatur [8] gegebenen Werten gefunden.

Aus der Differenz der beiden Temperaturkoeffizienten der EMKK bei konstantem Druck p , d. h. $(dE_m/dT)_p - (dE_{Sch}/dT)_p$ kann auf den Unterschied der die beiden Reaktionen



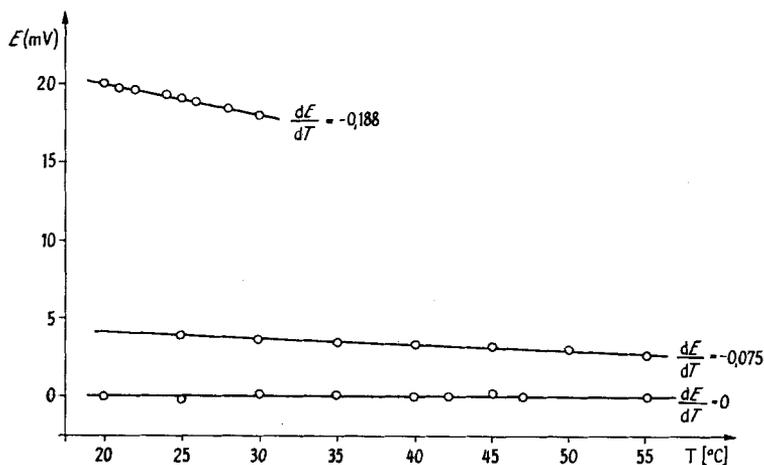
begleitenden Entropieänderung geschlossen werden. Der Unterschied $\Delta(\Delta S)$ ist aber gerade gleich der Entropieänderung ΔS der Reaktion



und kann auch direkt mittels der Kette Gl. (24) gemessen werden, in der weder Diffusions- noch thermische Potentiale auftreten.

Versuchsergebnisse und Diskussion

In nachstehender Figur sind zwei typische Kurven dargestellt, die eine repräsentativ für sehr dünne (80 Å), die andere für mässig dicke (400 Å) Schichten. Aus Gl. (11) lassen sich die Enthalpiedifferenzen errechnen. Sie sind zusammen mit anderen Messgrössen in einer Tabelle zusammengestellt.



Temperaturkoeffizienten der EMKK dünner Silberschichten
 Messkette: $\text{Ag}_{\text{Schicht}}/\text{AgNO}_3\ 0,1\text{N}/\text{Ag}_{\text{massiv}}$; $dE/dT = -0,075$ bzw. $-0,188$
 bzw. zum Vergleich: $\text{Ag}_{\text{massiv}}/\text{AgNO}_3\ 0,1\text{N}/\text{Ag}_{\text{massiv}}$; $dE/dT = 0$.

Thermodynamische und elektrochemische Messgrößen an dünnen Silberschichten

Proben Nr.	Schichtdicke [Å]	Potential Negativierung E[mV]	Temperatur Koeffizient $(dE/dT)_p$ [mV/°C]	Enthalpiedifferenz ΔH [cal/g-Atom]
1	400	7	-0,075	680
2	80	20	-0,188	1770
3	260	15	-	-

Mithin ist der Wärmehalt der dünnen Schichten um den Betrag von 0,7 bzw. 1,8 kcal/g-Atom grösser als derjenige des massiven Metalles. Da die Lösungswärme ΔH_L eines Metalles, bis auf eine von der Wasserstoffentladung herrührende Konstante K , gegeben ist durch die Summe der Teilenergien von Sublimations-, Ionisations- und Hydratationsenergie (vgl. Gl. (6)), die Energiebeträge der beiden letzteren aber unabhängig sind vom Ausgangszustand des Metalles, so wirkt sich der gemessene Unterschied im Wärmehalt zwischen dünner Schicht und Massivmetall ausschliesslich in einer Verminderung der Sublimationsenergie Δ der dünnen Schicht aus. Damit verläuft auch die chemische Auflösung von Schichtsilber um den verminderten Betrag der Sublimationsenergie weniger endotherm im Vergleich zum Massivsilber. Ebenso ist die Verweilzeit bzw. die Platzwechsel- und Verdampfungsvorgänge von Atomen auf Oberflächen charakterisierende Energiegrösse ϕ um diesen Betrag ΔH bzw. $\Delta\phi$ kleiner ($\phi - \Delta\phi$).

Unter der berechtigten Annahme, dass dünne auf Plexiglas oder Spiegelglas aufgedampfte Silberschichten eine ähnlich aufgelockerte Struktur besitzen wie dünne Silberschichten auf Formvar- oder Kollodium-Folien, und wie diese aus einer grossen Zahl von Kristalliten bzw. Atomagglomerationen bestehen, so lässt sich für den Fall zusammenhängender Schichten bei Kenntnis der Potentialnegativierung eine mittlere Korngrösse \bar{L} nach Gl. (22) bestimmen. Bei dieser Art der Abschätzung wird allerdings vorausgesetzt, dass für dünne Schichten allein die Instabilität kleiner Teilchen

bzw. der dadurch bedingte erhöhte Gehalt an freier Enthalpie die potentialnegativierende Ursache darstellt. Sicher schliesst aber die gemessene und der Berechnung der mittleren Korngrösse dünner Schichten zugrunde gelegte Potentialnegativierung auch andere Einflüsse mit ein, vornehmlich den instabiler, oberflächlich aktiver Stellen. Deshalb sind die nach Gl. (22) errechneten Korngrössen zu klein und geben nur die Grössenordnung wieder. Dies illustriert als Beispiel die Probe Nr. 3 der Tabelle, für die die elektronenmikroskopisch bestimmte Korngrösse zu $1000 \pm 100 \text{ \AA}$ bestimmt wurde (Methode s. [9]). Für eine Potentialnegativierung von 15 mV und einen mittleren Wert von 1800 erg/cm^2 [10] für die spezifische freie Oberflächenenergie errechnet man eine mittlere Korngrösse \bar{L} von 500 \AA , in guter Näherung mit dem elektronenmikroskopisch bestimmten Wert.

Für alle vorgängigen Betrachtungen wurde angenommen, dass wahre Gleichgewichte vorliegen. Dies ist indessen streng genommen nicht der Fall. Vielmehr handelt es sich durchwegs um Quasigleichgewichte. Die Erklärung ist diese: Der Mehrgehalt an freier Enthalpie einer dünnen Schicht über den einer Massivmetallelektrode hinaus ist z. T. auf eine grössere Oberflächenentwicklung mit einer vermehrten Anzahl aktiver Zentren zurückzuführen. Auch unter ideal reinen Versuchsbedingungen werden diese Stellen im Verlaufe der Zeit abgebaut und verlieren an Aktivität, und zwar in dem Masse, wie sich die grössere Teilstromdichte j_+ der Hinreaktion ($M \rightarrow M^+ + e$) derjenigen j_- der Rückreaktion ($M^+ + e \rightarrow M$) nähert und beide gleich der Austauschstromdichte j_0 werden. Der asymptotisch mit der Zeit ablaufende Abbau der Aktivität bzw. der aktiven Stellen und die gleichzeitige Anlagerung der aus dem Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche an energetisch günstigeren Plätzen wie Mulden und einspringenden Kanten (Stellen hoher Haftfestigkeit) abgeschiedenen Ionen führt mit der Zeit zu einer Nivellierung der Oberfläche (im atomistischen Maßstab). Der Mehrgehalt an freier Enthalpie nimmt ab, das Elektrodenpotential verschiebt sich nach positiveren Werten gegen denjenigen der Massivmetallelektrode; das ursprüngliche Quasigleichgewicht strebt gegen das stabile Gleichgewicht der reversiblen Elektrodenreaktion. Diese Annäherung erfolgt bei grosser Reinheit der Lösung und der Elektroden nur sehr langsam und in Zeiten, die um Grössenordnungen grösser sind als die Messzeiten selbst betragen.

Aus diesen Überlegungen folgt sofort, dass eine Positivierung des Schichtpotentials auch dann eintreten muss, wenn die aktiven Zentren nicht abgebaut, sondern durch Verunreinigungen aus der Lösung blockiert bzw. deaktiviert werden. Eine experimentelle Bestätigung dieser Aussage wurde in [1] gegeben. Das Elektrodenpotential steigt innert weniger Minuten auf den Gleichgewichtspotentialwert der Massivmetallelektrode an. Als Erklärung für dieses Verhalten der Schichtelektrode lassen sich folgende Überlegungen anstellen: Verunreinigungen, die sich im Innern des Kristalles oder seiner Umgebung befinden, sammeln sich bevorzugt an der Kristalloberfläche an. Die Fremdadorption bewirkt eine starke Herabsetzung der spezifischen freien Oberflächenenergie σ . Diese Erniedrigung $\Delta\sigma$ wird beschrieben durch die GIBBS'sche Differentialgleichung

$$\kappa = - \frac{n}{kT} \cdot \frac{\partial\sigma}{\partial n} \quad (25)$$

κ : Belegung der Oberfläche mit adsorbierten Molekeln (Molekel/cm²)

n : Konzentration des Adsorbenden (Molekel/cm³).

Versteht man unter κ_0 die maximal mögliche Belegungsdichte der Oberfläche, so ergibt sich aus Gl. (25) für die Erniedrigung der spezifischen freien Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ in Funktion der Konzentration n :

$$\Delta\sigma = -kT \cdot \kappa_0 \cdot \int_0^n \frac{\kappa}{\kappa_0} \cdot \frac{dn}{n} \tag{26}$$

Kombiniert man diese Gleichung mit der idealisierten LANGMUIR'schen Adsorptionsisotherme [11]

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{n}{\kappa_0 \frac{v \cdot e^{-q/kT}}{(kT/2\pi m)^{1/2}} + n} \tag{27}$$

- $v \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$: Schwingungsfrequenz der Atome
- q : Adsorptionswärme
- m : Masse einer adsorbierten Molekel
- $(kT/2\pi m)^{1/2}$: mittlere gaskinetische Geschwindigkeit in einer Richtung,

so erhält man eine spezielle Form der SZYSKOWSKI'schen Gleichung:

$$\Delta\sigma = kT \cdot \kappa_0 \cdot \ln\left(1 - \frac{\kappa}{\kappa_0}\right) \leq 0 \tag{28}$$

Die Gleichung (28) sagt aus, dass die Erniedrigung der spezifischen freien Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ umso grösser ist, je grösser die Belegung κ der Oberfläche mit adsorbierten Fremdatomen ist. Die formale sich aus Gl. (28) ergebende Aussage, dass $\Delta\sigma = -\infty$ wird für $\kappa = \kappa_0$, hat nach KNACKE & STRANSKI [11] keinen physikalischen Sinn und ist ohne praktische Bedeutung; die Gl. (28) beschreibt die Verhältnisse nur für $\kappa < \kappa_0$ befriedigend.

Diskutiert man nun auf Grund dieser Erkenntnisse die THOMSON'sche Näherungsgleichung für die Dampfdruckerhöhung kleiner Kriställchen und stellt den Zusammenhang her zwischen ihr und der Differenz der freien Enthalpie ΔG der Reaktion $\text{Ag}_m \rightarrow \text{Ag}_{\text{Sch}}$, $\Delta G > 0$, bzw. der Elektrodenpotentialdifferenz E zwischen Schicht- und Massiv-Silberelektrode, wie im theoretischen Teil beschrieben:

$$\frac{4M\sigma}{L\rho} = RT \ln \frac{p_L}{p_\infty} = \Delta G = -nFE$$

$$\therefore \sigma \propto E,$$

so ergibt sich, dass die Potentialdifferenz E bei einer Erniedrigung der spezifischen freien Oberflächenenergie σ durch Adsorption von Verunreinigungen in zunehmendem Masse kleiner wird und gegen 0 strebt, q. e. d.

Appendix 1

$$\sum_1^{3N} \frac{\hbar \nu_i}{e^{\hbar \nu_i/kT} - 1} = \sum_1^{3N} \frac{\hbar \nu_i}{1 + \frac{\hbar \nu_i}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\hbar \nu_i}{kT}\right)^2 + \dots - 1}$$

$$\approx \sum_1^{3N} \frac{\hbar \nu_i}{\frac{\hbar \nu_i}{kT} \left(1 + \frac{1}{2!} \frac{\hbar \nu_i}{kT}\right)} = \sum_1^{3N} \frac{kT}{1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar \nu_i}{kT}};$$

²⁾ Siehe Appendix 2.

$$\text{da } \frac{\frac{h T}{1 + \frac{1}{2} \frac{h v_i}{k T}}}{\frac{h T}{k T}} \text{ nach } \frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots$$

entwickelt werden kann, wird

$$\begin{aligned} \sum_1^{3N} \frac{\frac{h T}{1 + \frac{1}{2} \frac{h v_i}{k T}}}{\frac{h T}{k T}} &= \sum_1^{3N} k T \left[1 - \frac{1}{2} \frac{h v_i}{k T} + \frac{1}{4} \left(\frac{h v_i}{k T} \right)^2 - \dots \right] \\ &\approx \sum_1^{3N} \left(k T - \frac{h v_i}{2} \right) = 3 R T - \sum_1^{3N} \frac{h v_i}{2}. \end{aligned}$$

Einsetzen in die Ausgangsgleichung (14) ergibt:

$$\begin{aligned} N (V_0 - V_w) &= A_T - \frac{5}{2} R T + 3 R T - \sum_1^{3N} \frac{h v_i}{2} + \sum_1^{3N} \frac{h v_i}{2} \\ &= A_T + \frac{1}{2} R T \\ \therefore V_0 - V_w &= \lambda + \frac{k T}{2}. \end{aligned}$$

Appendix 2

$$\begin{aligned} \int_0^n \frac{\kappa}{\kappa_0} \cdot \frac{dn}{n} &= \int_0^n \frac{n}{\kappa_0 \frac{v e^{-q/kT}}{(k T/2 \pi m)^{1/2}} + n} \cdot \frac{dn}{n} = \int_0^n \frac{dn}{\kappa_0 a + n} \\ &= \ln(\kappa_0 a + n) \Big|_0^n = \ln \left(1 + \frac{n}{\kappa_0 a} \right). \end{aligned}$$

Ersetzen der Konzentration n in obiger Gleichung durch den aus der LANGMUIR'schen Adsorptionsisotherme ermittelten κ -Wert nach

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{n}{a \kappa_0 + n} \longrightarrow n = \frac{\kappa \kappa_0 a}{\kappa_0 - \kappa}$$

ergibt:

$$\begin{aligned} \ln \left(1 + \frac{n}{\kappa_0 a} \right) &= \ln \left(1 + \frac{\kappa \kappa_0 a}{(\kappa_0 - \kappa) \kappa_0 a} \right) = \ln \left(\frac{\kappa_0}{\kappa_0 - \kappa} \right) = -\ln \left(1 - \frac{\kappa}{\kappa_0} \right) \\ \therefore \Delta \sigma &= -k T \cdot \kappa_0 \int_0^n \frac{\kappa}{\kappa_0} \cdot \frac{dn}{n} = -k T \cdot \kappa_0 \left[-\ln \left(1 - \frac{\kappa}{\kappa_0} \right) \right] \\ \Delta \sigma &= k T \cdot \kappa_0 \cdot \ln \left(1 - \frac{\kappa}{\kappa_0} \right), \quad \text{q. e. d.} \end{aligned}$$

ZUSAMMENFASSUNG

Der erhöhte Gehalt an freier Enthalpie dünner im Vakuum aufgedampfter Schichten gegenüber demjenigen des Massivkörpers desselben Stoffes kann für Metalle elektrochemisch auf Grund der Negativierung des reversiblen Elektrodenpotentials und der Grösse seines Temperaturkoeffizienten erfasst werden. Am Beispiel des Sil-

bers wird gezeigt, dass diese Abweichung allein verursacht wird durch eine Verminderung der Sublimationsenergie. Der Effekt dieser Verminderung der Sublimationsenergie auf die Bindungsfestigkeit von Atomen auf Oberflächen wird anhand der KOSSEL-STRANSKI'schen Theorie diskutiert. Es wird auch gezeigt, dass bei Kenntnis des Betrages der Potentialnegativierung und desjenigen des Temperaturkoeffizienten in gewissen Fällen die Korngrösse dünner Schichten abgeschätzt werden kann.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

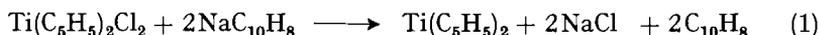
- [1] G. TRÜMLER & H. E. HINTERMANN, *Helv.* **40**, 1947 (1957).
- [2] R. FRICKE, Struktur und Verteilungsgrad realer Festkörper und Katalysatoren sowie deren Untersuchungsmethoden, in *Hdb. der Katalyse (SCHWAB)*, Bd. IV, Wien 1943, S. 1–150.
- [3] J. A. V. BUTLER, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 729 (1924).
- [4] M. POLANYI & E. WIGNER, *Z. physikal. Chem. (A)* **139**, 439 (1928).
- [5] M. VOLMER, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden und Leipzig 1939, S. 34 ff.
- [6] M. DRECHSLER, *Z. Elektrochem.* **58**, 327 (1954).
- [7] I. N. STRANSKI & R. KAISCHEW, *Physik. Z.* **36**, 393 (1935).
- [8] B. B. OWEN & S. R. BRINKLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2233 (1938).
- [9] E. M. HOFER & H. E. HINTERMANN, *J. electrochem. Soc.* **112**, 167 (1965).
- [10] K. K. KELLEY, *Bull. US. Dept. of Interior, Bureau of Mines* **1935**, 383.
- [11] O. KNACKE & I. N. STRANSKI, *Z. Elektrochem.* **60**, 816 (1956).

189. Über die strukturellen Probleme des Di-cyclopentadienyl-titans

von J.-J. Salzmann und P. Mosimann

(9. VIII. 67)

1. Einleitung. – Nachdem 1956 FISCHER & WILKINSON [1] zum ersten Male das Di-cyclopentadienyl-titan beschrieben, hat diese Verbindung in den letzten Jahren vermehrtes Interesse erregt. Die Verbindung konnte auf dem damals beschriebenen Weg nicht reproduziert werden [2], und erst 1966 haben WATT, BAYE & DRUMMOND [3] über die Reduktion des Di-cyclopentadienyl-dichlor-titans mit Natriumnaphtalin



nach (1) eine neue einfache Darstellungsmethode gefunden. Andererseits konnten theoretische Arbeiten über die Metallocene [4] keine befriedigenden Erklärungen über den Diamagnetismus der Titanverbindung geben, im speziellen im Vergleich zum isoelektronischen, jedoch paramagnetischen Di-cyclopentadienyl-vanadium-Kation $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$. Weiterhin wiesen Molekulargewichtsbestimmungen des Di-cyclopentadienyl-titans darauf hin, dass diese Verbindung in Lösung als Dimeres vorliegen müsse [3] [5].

Somit stellte sich die Frage, ob im Falle des Dicyclopentadienyl-titans eine andere Struktur als bei den monomeren Metallocenen der 1. Übergangsreihe vorliegen könnte.