

## 177. Bemerkungen zum Metallmonoschichtmodell der Kationenadsorption

von E. Schmidt<sup>1)</sup>

Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität, Bern

(14. IV. 69)

*Zusammenfassung.* Die Anwendung des thermodynamischen Formalismus ideal polarisierbarer Elektroden auf das Metallmonoschicht-Adsorbat zeigt, dass der übliche, einer NERNST-Gleichung analoge Ansatz für den Zusammenhang zwischen Potential und Oberflächenkonzentration bestimmte Ladungsstöchiometrie-Eigenschaften des Adsorbats impliziert, und zwar verhält sich das adsorbierte Kation  $Me^{z+}$  so, als werde es beim Eintritt in die Interphase zur Neutralspezies  $Me^0$  entladen. Die Oberflächenladung ist dementsprechend eine lineare Funktion der Oberflächenkonzentration. Die Ladungssumme von diffuser Doppelschicht und allfälligen spezifischen Anionenadsorbaten ist eine reine Potentialfunktion.

Das Metallmonoschichtkonzept ist ein Näherungsmodell eines Kationenadsorbats, dessen Realisierbarkeit in einfachen Fällen anhand austrittselektrischer Kriterien beurteilt werden kann.

Die von radiochemischen und elektroanalytischen Untersuchungen her bekannte Adsorbatbildung abscheidungsfähiger Metallkationen an geeigneten festen Fremdelektroden wird häufig [1] [2] anhand eines auf Vorstellungen von HERZFELD [3] und ROGERS [2] zurückgehenden, als «Metallmonoschicht»-Modell der Kationenadsorption bezeichneten idealisierten Adsorbatmodells interpretiert, welches folgende Gleichgewichtseigenschaften des Systems Adsorbat/Unterlage annimmt:

I. Zwischen dem Elektrodenpotential  $E$ , der Aktivität  $a_{Me^{z+}}$  des abscheidungsfähigen Kations  $Me^{z+}$  in der Lösung, und der relativen Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  des Adsorbats bestehe die der NERNST'schen Gleichung analoge Beziehung

$$a_{Me^{z+}} \exp \frac{zF}{RT} (E^0 - E) = a_{(\Gamma)} \quad (1)$$

mit

$$0 \leq a_{(\Gamma)} < 1. \quad (2)$$

$E^0$  bezeichnet einen Standardwert von  $E$ ,  $z$  gibt die Ladungszahl des freien  $Me^{z+}$  an, und  $a$  sei eine bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eindeutige, für eine gegebene Kombination  $Me^{z+}$ /Unterlage spezifische Funktion von  $\Gamma$ .

II. Der Grenzwert

$$\lim_{a \rightarrow 1} \Gamma \equiv {}_s \Gamma \quad (\text{«Sättigungsbedeckung»}) \quad (3)$$

existiere und liege in der Grössenordnung einer monoatomaren Bedeckung ( $10^{-6}$  mMol  $\text{cm}^{-2}$ ).

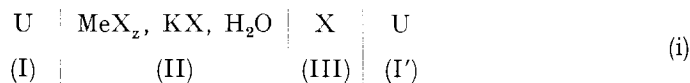
III. Elektrode und Elektrolyt seien im Adsorptionsgebiet komponentenfremd. d. h. es finde weder eine Legierungsbildung zwischen der Unterlage und dem zu  $Me^{z+}$  gehörigen Metall  $Me$  statt, noch sei eine Reinphase des letzteren beim vorliegenden Potential beständig.

<sup>1)</sup> Gekürzter Auszug aus der Habilitationsschrift, Bern 1968.

Nachfolgend soll die formale thermodynamische Bedeutung eines derartig einfachen und anschaulichen Adsorbatkonzepts erörtert werden.

**1. Die Metallmonoschicht als Adsorbat an einer ideal polarisierbaren Elektrode.** – Das Phasenpaar Elektrode/Elektrolyt stellt auf Grund der unter III genannten Bedingung<sup>2)</sup> eine ideal polarisierbare Elektrode im Sinne der Definition von GRAHAME [4] dar. Es liegt daher nahe, deren bekannten thermodynamischen Formalismus [4–6] auf das vorliegende System anzuwenden.

Gegeben sei die Kette (i) im stromlosen Gleichgewicht, an deren Phasengrenze I/II das  $\text{Me}^{z+}$ -Adsorbat gebildet werde.



Die Elektrodenphase I bestehe aus dem (mit Me nicht identischen) Reinmetall U, die wässrige Elektrolytphase II enthalte ein Salz  $\text{MeX}_z$  des adsorbierbaren Kations sowie ein (zur Vereinfachung als 1,1-wertig angenommenes) indifferentes gleichanioniges Leitsalz KX. Die Phase III symbolisiere eine anionenreversible Gegenelektrode, gegenüber der die mit I materialgleiche Phase I' als Träger und Kontaktzuleitung fungiert. Die EMK. der Kette sei als GALVANI-Potentialdifferenz zwischen I und I' und damit als auf die Anionenelektrode III/I' bezogenes Potential von I definiert:

$$\Delta E = \varphi_{\text{I}} - \varphi_{\text{I}'} \equiv E_-.$$

Als unabhängige Komponenten der Phasen I und II werden ein positiver Ladungsträger  $\text{U}^+$  des Elektrodenmaterials, das freie Elektron  $e^-$ , das Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$  und die Lösungionen  $\text{Me}^{z+}$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{X}^-$  eingeführt. Es werde ferner angenommen, dass alle Phasen in genügendem Abstand von ihren (krümmungsfreien) Phasengrenzen frei seien von chemischen und elektrischen Potentialgradienten und -diskontinuitäten. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Grenzflächenenergie  $\sigma$  der Phasengrenze I/II in Anwesenheit von  $k$  unabhängigen, z. T. geladenen Bestandteilen als Funktion von  $k - 3$  unabhängigen Potentialgrößen  $P_i$  ausdrücken [6], deren erste Ableitungen mit  $k - 3$  linear unabhängigen Oberflächenkonzentrationen  $G_i$  identisch sind:

$$\sigma = \sigma_{(P_1, P_2, \dots, P_{k-3})}, \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial P_i}\right)_{P_{i \neq j}} \equiv G_i \quad i = 1, 2, \dots, k - 3, \quad (4.2)$$

$$d\sigma = \sum_{i=1}^{k-3} G_i dP_i. \quad (4.3)$$

Wählt man als  $P_i$  mit  $k = 6$  die drei Grössen

$E_-$  (EMK. der Kette bei konstantem chemischem Potential  ${}_{\text{III}}\mu_{\text{X}}$  der Komponenten X in Phase III),

$\mu_{\text{MeX}_z}$  (chemisches Potential der durch die Reaktionsbindung [7]  $\text{Me}^{z+} + z \text{X}^- \rightleftharpoons \text{MeX}_z$  definierten Salzkomponenten  $\text{MeX}_z$  im Inneren der Phase II),

$\mu_{\text{KX}}$  (chemisches Potential der durch die Reaktionsbindung [7]  $\text{K}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{KX}$  definierten Salzkomponenten KX im Inneren der Phase II),

<sup>2)</sup> Und in Abwesenheit FARADAY'scher Restströme.

so zeigt die Durchrechnung (vgl. dazu PARSONS [6], DELAHAY [8]), dass

$$(\partial\sigma/\partial E_-) \mu_{\text{KX}}, \mu_{\text{MeX}_z} = F (s_{\text{N}_{e^-}} - s_{\text{N}_{\text{U}^+}}) A^{-1}, \quad (5.1)$$

$$-(\partial\sigma/\partial\mu_{\text{MeX}_z})_{E_-}, \mu_{\text{KX}} = \left( s_{\text{N}_{\text{Me}^{z+}}} - \frac{x_{\text{MeX}_z}}{x_w} s_{\text{N}_w} \right) A^{-1}, \quad (5.2)$$

$$-(\partial\sigma/\partial\mu_{\text{KX}})_{E_-}, \mu_{\text{MeX}} = \left( s_{\text{N}_{\text{K}^+}} - \frac{x_{\text{KX}}}{x_w} s_{\text{N}_w} \right) A^{-1}, \quad (5.3)$$

wobei  $A$  die Fläche der Phasengrenze,  $s_{\text{N}_i}$  die Molzahl der Komponenten  $i$  in der GUGGENHEIM'schen Interphase [9] und  $x_j$  den Molenbruch des Salz- oder Neutralbestandteils  $j$  im gradientenfreien Phaseninneren II angeben (Index  $w$ : Lösungsmittel). Die auftretenden Summenausdrücke werden

als relative Oberflächenladung, bezogen auf  $\text{U}^+$  als Referenzkomponente der Phase I, d. h.

$$(s_{\text{N}_{e^-}} - s_{\text{N}_{\text{U}^+}}) F A^{-1} \equiv q, \quad (6.1)$$

als relative Oberflächenkonzentration des Depolarisatorikations, bezogen auf das Lösungsmittel als Referenzkomponente der Phase II, d. h.

$$\left( s_{\text{N}_{\text{Me}^{z+}}} - \frac{x_{\text{MeX}_z}}{x_w} s_{\text{N}_w} \right) A^{-1} \equiv \Gamma_{\text{Me}^{z+(w)}}, \quad (6.2)$$

und als analoge relative Oberflächenkonzentration des Leitkations, d. h.

$$\left( s_{\text{N}_{\text{K}^+}} - \frac{x_{\text{KX}}}{x_w} s_{\text{N}_w} \right) A^{-1} \equiv \Gamma_{\text{K}^+(w)}, \quad (6.3)$$

bezeichnet und messen die pro Flächeneinheit adsorbierten Molmengen an  $e^-$ ,  $\text{Me}^{z+}$  und  $\text{K}^+$ , wenn man diese als GIBBS'sche Überschussgrößen auffasst. Eine entsprechende relative Oberflächenkonzentration des Leitanions wird durch Linearkombination von  $q$ ,  $\Gamma_{\text{Me}^{z+(w)}}$  und  $\Gamma_{\text{K}^+(w)}$  unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung

$$z s_{\text{N}_{\text{Me}^{z+}}} + s_{\text{N}_{\text{K}^+}} + s_{\text{N}_{\text{U}^+}} - s_{\text{N}_{\text{X}^-}} - s_{\text{N}_{e^-}} = 0 \quad (7)$$

festgelegt<sup>3)</sup>:

$$\Gamma_{\text{X}^-(w)} \equiv z \Gamma_{\text{Me}^{z+(w)}} + \Gamma_{\text{K}^+(w)} - q/F = (s_{\text{N}_{\text{X}^-}} - [z x_{\text{MeX}_z} + x_{\text{KX}}] x_w^{-1} s_{\text{N}_w}) A^{-1}. \quad (8)$$

Die Größen  $\Gamma_{i(w)}$  und  $q$  sind als partielle Ableitungen von  $\sigma$  nach den Potentialen  $E_-$ ,  $\mu_{\text{MeX}_z}$  und  $\mu_{\text{KX}}$  wiederum Funktionen dieser Variablen:

$$q = q(E_-, \mu_{\text{MeX}_z}, \mu_{\text{KX}}), \quad (9.1)$$

$$\Gamma_{i(w)} = \Gamma_{i(w)}(E_-, \mu_{\text{MeX}_z}, \mu_{\text{KX}}). \quad (9.2)$$

<sup>3)</sup> Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die  $s_{\text{N}_i}$  in Gl. (5-8) die Bedeutung von Bruttomolmengen der unabhängigen Bestandteile besitzen und daher nicht nur die in der Interphase enthaltenen Molbeträge der betreffenden *freien* Spezies  $i_0$  umfassen, sondern auch diejenigen Molmengen, die in beliebigen, durch Reaktionsbindungen mit anderen Systempartnern definierten Spezies  $i_1, i_2 \dots i_k$  (Komplexe, Solvate usw. der Spezies  $i_0$ ) investiert sind:

$$s_{\text{N}_i} = \sum_{j=0}^K s_{\text{N}_i j}.$$

Dementsprechend geben die aus ihnen abgeleiteten Größen  $q$  und  $\Gamma_{i(w)}$  lediglich den relativen Gesamtüberschuss der Spezies  $i$  an ohne Rücksicht auf Komplexierung, Solvation oder

Wenn man sich dabei auf Zustandsänderungen bei konstanter Leitsalzaktivität beschränkt ( $\mu_{\text{KX}} = \text{const}$ ), so lässt sich (9.1–2) mit den Abkürzungen  $\mu \equiv \mu_{\text{MeX}_z}$ ,  $\Gamma \equiv \Gamma_{\text{Me}^{z+}(w)}$  zu einem durch die gemischte Ableitung

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \mu \partial E_-} = -(\partial \Gamma / \partial E_-)_\mu = (\partial q / \partial \mu)_{E_-} \quad (10)$$

sowie eine Anzahl weitere Differentialbeziehungen [8] verknüpften Paar von  $q$ - und  $\Gamma$ -Isothermen zusammenfassen, z. B.

$$F_{1(\Gamma, E_-, \mu)} = 0 \quad (\Gamma E \mu - \text{Isotherme}),$$

$$F_{2(q, \Gamma, E_-)} = 0 \quad (q \Gamma E - \text{Isotherme}),$$

das die Ladungs- und Adsorptionseigenschaften einer ideal polarisierbaren Elektrode durch Zusammenhänge zwischen je drei der vier Variablen  $q$ ,  $\Gamma$ ,  $E_-$  und  $\mu$  beschreibt. Es bleibt zu prüfen, welche Konsequenzen das Metallmonoschichtmodell hinsichtlich dieses Isothermensystems hat.

1.1. *Der Ladungs-Bedeckungs-Koeffizient und die  $\Gamma$ -Isotherme der Metallmonoschicht.* Es zeigt sich, dass ein Adsorbat mit der die Metallmonoschicht kennzeichnenden Eigenschaft (1) durch die den differentiellen Ladungs-Bedeckungs-Koeffizienten  $(\partial q / \partial \Gamma)_{E_-}$  betreffende Forderung

$$(\partial q / \partial \Gamma)_{E_-} = z F = \text{const} \quad \text{bei } \mu_{\text{KX}} = \text{const} \quad (11)$$

hinreichend definiert ist. Wegen

$$(\partial q / \partial \Gamma)_{E_-} = \frac{(\partial q / \partial \mu)_{E_-}}{(\partial \Gamma / \partial \mu)_{E_-}} \quad \text{bei } \mu_{\text{KX}} = \text{const} \quad (12)$$

folgt aus (11) unter Berücksichtigung von (10) nämlich

$$(\partial \Gamma / \partial E_-)_\mu = -z F (\partial \Gamma / \partial \mu)_{E_-},$$

was nur erfüllt ist, wenn [12]

$$\Gamma_{(E_-, \mu)} = W_{(\mu - z F E_-)} \quad (z = \text{const}) \quad (13)$$

anderweitige Reaktionsbindung, und lassen keine Aussagen darüber zu, ob eine gegebene Exzessmenge als freies Ion, als Komplex oder auch als unter Beteiligung der Überschusselktroden der Interphase umgeladene oder neutralisierte (atomare) Spezies vorliegt. Man könnte zwar versuchen, den Gesamtüberschuss  $\Gamma_{i(w)}$  in Einzelanteile der Individuen  $i_0, i_1 \dots i_k$  zu zerlegen:

$$\Gamma_{i(w)} = \sum_{j=0}^K \Gamma_{ij(w)}$$

Da sich aber die zugehörigen chemischen Potentiale der vorausgesetzten Reaktionsbindungen wegen durch Linearkombination der unabhängigen  $P_i$  darstellen lassen müssen, geht nur die Summe  $\Gamma_{i(w)}$ , nicht aber jeder Einzelwert  $\Gamma_{ij(w)}$  als unabhängiger Koeffizient  $G_i = \partial \sigma / \partial P_i$  in die Zustandsgleichung (4.3) ein. Die Auftrennung ist daher thermodynamisch belanglos. Man vergleiche dazu z. B. die Bemerkungen von LORENZ [10] zur Bedeutung einer partiellen Ladungsübertragung im Adsorbat, sowie die von VOLMER [11] stammende anschauliche Begründung der thermodynamischen Gleichwertigkeit von Adion und Adatom derselben unabhängigen Komponenten.

mit  $W$  als beliebiger, stetig differenzierbarer, durch Nebenbedingungen näher zu bestimmender Funktion des Arguments

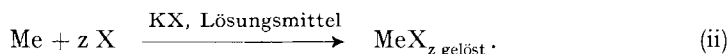
$$\mu - z F E_- \equiv \lambda. \tag{14}$$

Um die Übereinstimmung der so entstandenen  $\Gamma E \mu$ -Isothermen mit dem Ansatz (1) nachzuweisen, hat man lediglich ihre Inverse  $W_{(\Gamma)}^{-1} = \lambda$  (bei konstantem  $p$  und  $T$ ) in einen Bedeckungsterm  $RT \ln a_{(\Gamma)}$  und eine Konstante zu zerlegen und letztere so zu wählen, dass sie das Standardpotential (16) der Salzkomponenten  $\text{MeX}_z$  gerade zum  $\Delta G^0$  der Bildungsreaktion (ii) des gelösten  $\text{MeX}_z$  bei konstantem  $\mu_{\text{KX}}$  ergänzt:

$$W_{(\Gamma)}^{-1} \equiv RT \ln a_{(\Gamma)} + \mu^0 - \Delta G^0 = \lambda, \tag{15}$$

$$\mu^0 = \mu - RT \ln a_{\text{MeX}_z} \tag{16}$$

( $a_{\text{MeX}_z}$ : Salzaktivität von  $\text{MeX}_z$  im vorliegenden Elektrolyten),



Durch Vereinigen mit (14) erhält man

$$E_- = \frac{\Delta G^0}{z F} + \frac{R T}{z F} \ln a_{\text{MeX}_z} / a_{(\Gamma)} \tag{17}$$

und daraus nach beidseitiger Addition des Potentials

$$E_{\text{X}} = E_{\text{X}}^0 - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{X}^-}$$

( $\triangleleft$  Potential der Anionenelektrode der Kette (i) gegenüber einem beliebigen Potentialbezugspunkt mit  $E_{\text{X}}^0$  als Normalpotential und  $a_{\text{X}^-}$  als Einzelionenaktivität des Anions  $\text{X}^-$ )

den Ausdruck

$$E_- + E_{\text{X}} = \frac{\Delta G^0}{z F} + E_{\text{X}}^0 + \frac{R T}{z F} \ln a_{\text{MeX}_z} a_{\text{X}^-}^{-z} / a_{(\Gamma)},$$

der wegen  $a_{\text{MeX}_z} = a_{\text{Me}^{z+}} a_{\text{X}^-}^z$  und mit den Definitionen

$$E_- + E_{\text{X}} \equiv E$$

( $\triangleleft$  Potential der Adsorbatelektrode gegenüber dem bei der Festlegung von  $E_{\text{X}}$  benutzten Bezugspunkt)

und

$$\Delta G^0 / z F + E_{\text{X}}^0 \equiv E^0 \quad (\triangleleft \text{zugehöriges Normalpotential})$$

mit (1) identisch ist. Gleich wie (13) entspricht Gl. (1) damit einer allgemeinen Lösung von (11), so dass beide Ansätze (1) und (11) als Metallmonoschichtdefinitionen gleichbedeutend sind. Als Metallmonoschicht im Sinne von (1) hat daher jedes  $\text{Me}^{z+}$ -Adsorbat an einer ideal polarisierbaren Elektrode zu gelten, dessen Ladungs-Bedeckungs-Koeffizient bei konstantem  $\mu_{\text{KX}}$  den Wert der molaren Ionenladung  $z F$  des freien  $\text{Me}^{z+}$  annimmt.

Seiner allgemeinen Form nach entspricht (11) einem häufig verwendeten Pseudokapazitätsmodell ionaler Adsorbate, bei dem die Ableitung  $(\partial \Gamma / \partial E^-)_\mu$  dem konstanten Vielfachen einer Kapazitätsgrösse  $C_{ad}$  (Adsorptionspseudokapazität [13]) gleichgesetzt wird, definiert als Differenz

zwischen der thermodynamischen Differentialkapazität [14] des adsorbatbildenden Systems  $C_d$  und seiner «wahren» Kapazität [13]  $C_w$ :

$$(\partial I / \partial E_-)_\mu = -k C_{ad} \quad [15] \quad \text{mit} \quad k = \text{const},$$

wobei

$$C_{ad} = C_d - C_w$$

und

$$C_d \equiv -(\partial q / \partial E_-)_\mu \quad \text{und} \quad C_w \equiv -(\partial q / \partial E_-)_F.$$

Entwickelt man  $(\partial q / \partial E_-)_\mu$  nach

$$(\partial q / \partial E_-)_\mu = (\partial q / \partial E_-)_F + (\partial q / \partial I)_{E_-} (\partial I / \partial E_-)_\mu$$

und vereinigt mit den vorhergehenden Gleichungen, so ergibt sich

$$C_{ad} = -(\partial q / \partial I)_{E_-} (\partial I / \partial E^-)_\mu$$

und

$$(\partial q / \partial I)_{E_-} = k^{-1}.$$

Setzt man dann  $k^{-1} = z F$ , so geht letzteres in (11) über.

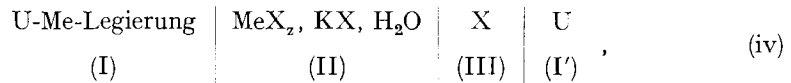
Das durch (1) bzw. (11) definierte  $\text{Me}^{z+}$ -Adsorbat besitzt gewisse Eigenschaften einer Neutralspezies  $\text{Me}^0$ :

1. Der Festlegung von  $q$  und  $I$  entsprechend (vgl. 6.1–3) gibt  $(\partial q / \partial I)_{E_-}$  das Verhältnis von Exzessmengen der Komponenten  $\text{Me}^{z+}$  und  $e^-$  an, die im Verlauf differentieller Zustandsänderungen der Kette (i) dem adsorbatbildenden Phasenpaar I/II zugeführt oder entzogen (ad- oder desorbiert) werden. Die Stöchiometrie dieser Mengenänderungen ist bei Gültigkeit von (11) die gleiche wie diejenige einer Bruttoneutralisation



so dass sich die Beträge beider Spezies so verändern, als werde die Neutralsubstanz  $\text{Me}^0$  ad- oder desorbiert.

2. Der Summand  $\Delta G^0 / z F$  in Gl. (17) ist identisch mit der Standard-EMK. der Legierungskette



deren Phase I als Mischphase des Depolarisatormetalls Me und des inaktiven Trägers U vorliegt:

$$\Delta G^0 / z F = E_{\text{Me}, \text{X}}^0.$$

Die EMK. von (iv), ausgedrückt durch

$$E_{\text{Me}, \text{X}} = E_{\text{Me}, \text{X}}^0 + \frac{R T}{z F} \ln a_{\text{MeX}_z} / a_{\text{Me}},$$

ist daher dieselbe wie die der Metallmonoschichtkette (i), ausgedrückt durch Gl. (17), wenn beide Ketten bezüglich der Zusammensetzung ihrer Phasen II, III und I' übereinstimmen und die Metallaktivität  $a_{\text{Me}}$  der Legierung gerade den Wert

$$a_{\text{Me}} = a_{(I')}$$

annimmt. Da eine solche fixe Beziehung zwischen Aktivität und Oberflächenkonzentration der Bedeckungsisothermen eines elektrisch neutralen  $\text{Me}^0$ -Adsorbats auf la-

dungsneutraler Unterlage entspricht, verhält sich die Metallmonoschicht hinsichtlich ihrer  $\Gamma E \mu$ -Isothermen so, als stehe sie als neutrale  $\text{Me}^0$ -Schicht im Gleichgewicht mit der Legierungsphase der Kette (iv).

Beim Vergleich der Aktivitäten ist allerdings zu beachten, dass  $a_{\text{Me}}$ , wie jede auf eine Reinphase bezogene Aktivität, im Intervall  $0 \ll a_{\text{Me}} \ll 1$ ,  $a_{(\Gamma)}$  aber nur in  $0 \ll a_{(\Gamma)} < 1$  definiert ist (vgl. (2)), da eine Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Elektrolyten und einer Reinphase Me durch die Polarisierbarkeitsbedingung III ausdrücklich ausgeschlossen wurde. Eine Sättigungsbedeckung, bei der das Elektrodenpotential gerade den Ruhewert der Me-Reinphase erreicht, existiert deshalb nur als Grenzwert für  $a \rightarrow 1$  in Übereinstimmung mit dem Postulat (3).

1.2. Die Ladungsisotherme der Metallmonoschicht. Integration von (11) nach  $\Gamma$  ergibt

$$q_{(\Gamma, E_-)} = z F \Gamma + oq_{(E_-)} \quad (18)$$

als  $q \Gamma E$ -Isotherme der Metallmonoschicht.  $oq_{(E_-)}$  ist dabei eine stetig differenzierbare, durch Nebenbedingungen näher zu bestimmende Funktion von  $E_-$  («Blindladung»), die als auf die Leitionen  $\text{K}^+$  und  $\text{X}^-$  entfallender Ladungsanteil

$$oq \equiv F (I_{\text{K}^+(w)}^+ - I_{\text{X}^-(w)}^-) \quad (19)$$

zu deuten ist, denn beim Einsetzen von (18) in (8) und Vergleichen mit (19) ergibt sich  $oq_{(E_-)} = oq$ .

Die Linearität des Zusammenhangs zwischen  $q$  und  $\Gamma$  in (18) ist ein allgemeines Merkmal aller Adsorbate mit einer «potentialkongruenten» [16]  $\Gamma E \mu$ -Isothermen der Form

$$\Gamma = W_{(\mu-H_{(E_-)}F)}^4 \quad (20)$$

( $H_{(E_-)}$ : beliebige differenzierbare Funktion von  $E_-$ , wobei  $(\partial H / \partial \mu)_{E_-} = 0$ ),

zu denen die Metallmonoschicht gemäss (13) offenbar als Spezialfall  $H_{(E_-)} = z E_-$  zählt; bildet man aus (20) unter Verwendung von (10) und (12) den Quotienten  $(\partial q / \partial \Gamma)_{E_-}$  und rückintegriert nach  $\Gamma$ , so folgt

$$q_{(\Gamma, E_-)} = \Gamma F dH/dE_- + oq_{(E_-)} \quad (21)$$

mit ebenfalls bedeckungsunabhängigem  $oq_{(E_-)}$  und linearem  $\Gamma$ -Term. Falls  $dH/dE_- = z$ , wird (21) mit (18) identisch.

1.3. Grenzverhalten der Bedeckungs- und Ladungsisothermen. Die Ansätze (1) und (13) sind hinsichtlich der Funktionsform der  $\Gamma E \mu$ -Isothermen völlig unbestimmt und gelten für alle Funktionen  $W_{(a)}$  bzw.  $a_{(\Gamma)}$ , die die bei (13) erwähnte Differenzierbarkeitsforderung erfüllen.

Man darf aber annehmen, dass zumindest in Gegenwart des bei elektroanalytischen Versuchen üblichen hohen Leitsalzüberschusses<sup>5)</sup> die Bedeckung  $\Gamma$  eine positive und

<sup>4)</sup> FRUMKIN [16] formuliert die potentialkongruente  $\Gamma$ -Isotherme als  $a_{\text{MeX}_z} B_{(E_-)} = a_{(\Gamma)}$ , was aus (20) hervorgeht, wenn man unter Berücksichtigung von (15) und (16) setzt

$$B_{(E_-)} = \exp[(\Delta G^0 - H_{(E_-)} F) / RT].$$

<sup>5)</sup> D. h. wenn  $\Gamma$  approximativ durch die absolute Flächenkonzentration  $\nu_{\text{Me}}$  von  $\text{Me}^z$  wiedergegeben werden kann, vgl. Abschnitt 1.4.

monoton steigende Funktion von  $\mu$  ist und bei verschwindender Salzaktivität  $a_{\text{MeX}_z}$  (endliches  $E_-$  vorausgesetzt) ebenfalls gegen Null geht:

$$I'_{(E_-, \mu)} \geq 0 \quad \text{wenn } a_{\text{KX}} \gg a_{\text{MeX}_z}, \quad (22.1)$$

$$(\partial I' / \partial \mu)_{E_-} \geq 0, \quad (22.2)$$

$$\lim_{a_{\text{MeX}_z} \rightarrow 0} I'_{(E_-, \mu)} = \lim_{\mu \rightarrow -\infty} I'_{(E_-, \mu)} = 0 \quad \text{wenn } a_{\text{KX}} \gg a_{\text{MeX}_z},$$

$E_-$  endlich

( $a_{\text{KX}}$ : Salzaktivität des Leitsalzes).

Aus (22.3) folgt wegen (13) und (14) sofort

$$\lim_{\lambda \rightarrow -\infty} W_{(\lambda)} = 0 \quad (23)$$

und daraus

$$\lim_{E_- \rightarrow \infty} I'_{(E_-, \mu)} = 0 \quad (\mu \text{ endlich, } a_{\text{KX}} \gg a_{\text{MeX}_z}),$$

denn (23) ist sowohl bei  $\mu \rightarrow -\infty$  mit endlichem  $E_-$ , als auch bei  $E_- \rightarrow \infty$ <sup>6)</sup> mit endlichem  $\mu$  erfüllt. Der Grenzübergang (22.3) veranlasst somit gleichzeitig das Verschwinden von  $I'$  bei genügend positivem  $E_-$  unabhängig von der Salzaktivität  $a_{\text{MeX}_z}$  bzw. dem Depolarisatorpotential  $\mu$ .

Daneben beeinflusst (22.3) auch das Grenzverhalten der  $q \Gamma E$ -Isothermen, indem beim Übertragen des Grenzübergangs  $\mu \rightarrow -\infty$  bzw.  $a_{\text{MeX}_z} \rightarrow 0$  auf (18) folgt

$$\lim_{a_{\text{MeX}_z} \rightarrow 0} q - oq_{(E_-)} = z F \lim_{a_{\text{MeX}_z} \rightarrow 0} \Gamma = 0 \quad (a_{\text{MeX}_z} \ll a_{\text{KX}} = \text{const}). \quad (24)$$

Die Blindladung wird dadurch mit der Oberflächenladung des depolarisatorfreien Elektrolyten bei gleichem Potential  $E_-$  und bei gleicher Leitsalzaktivität  $a_{\text{KX}}$  identifiziert, so dass sich für  $\Gamma$  beim Vereinigen von (24) und (18) ergibt

$$\Gamma_{(E_-, \mu)} = z^{-1} F^{-1} \left( q_{(E_-, \mu)} - \lim_{a_{\text{MeX}_z} \rightarrow 0} q_{(E_-, \mu)} \right).$$

1.4. *Die Metallmonoschicht als Bestandteil der elektrolytischen Doppelschicht.* Eine recht anschauliche Formulierung des Metallmonoschichtkonzepts ergibt sich schliesslich aus einer Übertragung der dargelegten Ladungsstöchiometriebeziehungen auf die Ladungs- und Konzentrationsparameter des Doppelschichtmodells der Interphase. Um zu einer mit thermodynamischen Mitteln allein nicht zugänglichen, wenigstens qualitativen Beschreibung von Potentialverlauf und Komponentenverteilung im fraglichen Gebiet zu gelangen, fasst man die Interphase bekanntlich als ein aus Dielectricis, Flächen- und Raumladungen aufgebautes Mehrschichtengebilde auf (elektrolytische Doppelschicht), das durch elektrostatische und chemische Bindungskräfte zusammengehalten wird und dabei als Ganzes die elektrochemischen Gleichgewichts- und Elektroneutralitätsbedingungen erfüllt.

Es seien drei Ebenen parallel zur Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt festgelegt:

1. eine Ebene  $x = 0$  im Ursprung einer Normalenkoordinaten  $x$  als Ort des Ladungsschwerpunkts freier Ladungen auf dem Elektrodenmetall,

<sup>6)</sup> Unter  $E_- \rightarrow \infty$  sei praktisch ein hinreichend hoher endlicher  $E_-$ -Wert zu verstehen.



2. eine äussere HELMHOLTZ-Ebene  $x = x_2$  als innere Begrenzung des Aufenthaltsbereichs voll solvatisierter Lösungionen im Elektrolyten, und
3. eine innere HELMHOLTZ-Ebene  $x = x_1 < x_2$  als Sitz spezifisch adsorbierter Ionen- oder Neutralspezies, die mit unabhängigen Komponenten des Elektrolyten identisch oder ihnen durch thermodynamisch irrelevante Reaktionsbindungen wie Umladung oder Umsolvatation zugeordnet sind.

Das Gebiet  $x \geq x_2$  trägt als «diffuse» Schicht eine aus freien Ionen des Elektrolyten bestehende, gegen  $x \rightarrow \infty$  monoton und stetig verschwindende Raumladung  $\varrho(x)$ , wobei

$$\int_{x_2}^{\infty} \varrho(x) dx = \sum_i z_i F {}_d n_i A^{-1} \equiv \eta_d \quad (\text{diffuse Ionenladung})$$

( ${}_d n_i$ : Menge der  $i$ . Spezies in  $x \geq x_2$ ,  $z_i$ : Ladung der  $i$ . Spezies).

Die Oberflächenkonzentration der  $i$ . Spezies in der «kompakten» Schicht  $0 < x < x_2$  sei  $y_i$ .

Zwischen den bei der Definition der Metallmonoschicht benutzten Interphasenparametern  $q$  und  $\Gamma_{i(w)}$  und den Kenngrössen der Gleichgewichtsdoppelschicht bestehen dann die folgenden Zusammenhänge:

1. Die relative Oberflächenkonzentration der  $i$ . Spezies lässt sich durch Aufteilen der in der Interphase insgesamt vorhandenen Molmengen  ${}_s n_i$  und  ${}_s n_w$  auf die diffuse und die kompakte Schicht gemäss

$${}_s n_i = {}_d n_i + {}_c n_i \quad \text{und} \quad {}_s n_w = {}_d n_w + {}_c n_w$$

(Index  $d$ : diffuse Schicht; Index  $c$ : kompakte Schicht;  $i \triangleq K^+, X^-, Me^{z+}$ )

in einen diffusen und einen spezifisch adsorbierten Teil auftrennen; es gilt

$$\Gamma_{i(w)} = {}_d \Gamma_{i(w)} + {}_c \Gamma_{i(w)}, \tag{25}$$

wenn man setzt

$${}_d \Gamma_{i(w)} = ({}_d n_i - f_i {}_d n_w) A^{-1}, \quad {}_c \Gamma_{i(w)} = y_i - f_i {}_c n_w A^{-1},$$

$$f_i = \begin{cases} x_{MeX_z} / x_w, & \text{wenn } i \triangleq Me^{z+}, \\ x_{KX} / x_w, & \text{wenn } i \triangleq K^+, \\ (z x_{MeX_z} + x_{KX}) / x_w, & \text{wenn } i \triangleq X^-. \end{cases}$$

Da der Wassergehalt der kompakten Region in der Grössenordnung einer Monoschicht liegt und  $f_i$  im gebräuchlichen Konzentrationsbereich sehr klein bleibt, ist  $f_i {}_c n_w$  in erster Näherung zu vernachlässigen, so dass

$$\Gamma_{i(w)} \approx y_i + {}_d \Gamma_{i(w)}. \tag{26}$$

2. Wegen

$$\sum_i z_i f_i = 0 \quad (i \triangleq Me^{z+}, K^+, X^-),$$

addieren sich die mit den jeweiligen Grössen  $z_i F$  multiplizierten  ${}_d \Gamma_{i(w)}$  zur diffusen Gesamtladung  $\eta_d$ :

$$\sum_i z_i F {}_d \Gamma_{i(w)} = \eta_d.$$

Beim Einsetzen von (25) bzw. (26) in (8) resultiert daher

$$q = \eta_d + \sum_i z_i F y_i. \quad (27)$$

Diese Zerlegung der Oberflächengrößen kann durch eine auf die Verhältnisse elektroanalytischer Verfahren zugeschnittene Annahme hinsichtlich Art und Konzentration des Leitsalzes noch vereinfacht werden. Setzt man voraus, dass als Leitsalz  $KX$  ein Alkalisalz in grossem, z. B.  $10^3$ -fachem Überschuss gegenüber dem Depolarisator-salz  $MeX_z$  vorliegt, so wird die diffuse Ladung praktisch allein von den Leitionen  $K^+$  und  $X^-$  getragen, während der auf die Ionensorte  $Me^{z+}$  entfallende Ladungsbeitrag von untergeordneter Bedeutung ist:

$${}_dI_{Me^{z+(w)}} \approx 0, \quad \eta_d \approx F ({}_dI_{K^+(w)} - {}_dI_{X^-(w)}).$$

Mit (26) folgt dann

$$I_{Me^{z+(w)}} \equiv I' \approx y_{Me}, \quad (28)$$

d. h. die Oberflächenkonzentration des spezifischen  $Me^{z+}$ -Adsorbats<sup>7)</sup> misst in diesem Fall die gesamte Exzessmenge der Komponenten  $Me^{z+}$ .

Gleichzeitig sollten, Erfahrungen an ideal polarisierbaren Quecksilberelektroden nach zu urteilen, spezifische Adsorbate der üblichen Alkali-Leitkationen nicht oder nicht wesentlich in Erscheinung treten<sup>8)</sup>, so dass die diffuse Schicht in erster Näherung die volle Überschussmenge der Spezies  $K^+$  enthält:

$$y_K \approx 0, \quad I_{K^+(w)} \approx {}_dI_{K^+(w)}.$$

Beim Einsetzen in die Ladungsgleichung (27) ergibt sich daraus mit (28)

$$q = \eta_d + z F y_{Me} - F y_K.$$

Vergleicht man dieses Resultat nun mit der Ladungsisothermen (18) der Metallmonoschicht, so erweist sich deren Blindladung  $oq_{(E_-)}$  als

$$oq_{(E_-)} = \eta_d - F y_X.$$

Ausserdem erhält man aus der zugehörigen, wegen (28) mit  $(\partial q / \partial I')_{E_-}$  identischen Ableitung

$$(\partial q / \partial y_{Me})_{E_-} = z F - F (\partial y_X / \partial y_{Me})_{E_-} + (\partial \eta_d / \partial y_{Me})_{E_-} \quad (29)$$

beim Zusammenfassen mit dem Stöchiometrieansatz (11) den Ausdruck

$$(\partial \eta_d / \partial y_{Me})_{E_-} - F (\partial y_X / \partial y_{Me})_{E_-} = 0, \quad \text{wenn } (\partial q / \partial I')_{E_-} = z F. \quad (30)$$

Als Metallmonoschicht im Sinne der genannten Ansätze hat demnach in Anwesenheit eines starken Leitsalzüberschusses eine Doppelschicht zu gelten, in der a) die Ladungssumme von diffuser Schicht und spezifischem Anionenadsorbat ausschliesslich vom Elektrodenpotential abhängt, und b) eine als Folge spezifischer Adsorption des

<sup>7)</sup> Die Ladungszeichen im Speziesindex von  $y_i$  sollen hier weggelassen werden, da der wahre Ladungszustand des spezifischen Adsorbats wegen allfälliger Umladungen bei der Adsorption nicht bekannt ist.

<sup>8)</sup> Auf spezifische Leitkationenadsorption in anderen Fällen weist allerdings die an diversen Elektroden beobachtete Leitsalzabhängigkeit der H- und O-Überspannung hin [17].

Depolarisator-kations bei konstantem  $E_-$  auftretende Änderung der diffusen Ladung durch spezifische Ad- oder Desorption der äquivalenten Leitanyonienmenge gerade kompensiert wird.

Bei Fehlen spezifischer Leitsalzadsorption reduzieren sich (29) bzw. (30) zu

$$oq_{(E_-)} = \eta_d \quad (31)$$

bzw.

$$(\partial\eta_d/\partial y_{Me})_{E_-} = 0, \quad \text{wenn } (\partial q/\partial I)_{E_-} = zF, \quad y_X = 0. \quad (32)$$

**2. Zur Realisierbarkeit des Metallmonoschichtmodells.** – Zweifellos stellt das Monoschichtkonzept, wie vor allem aus den zuletzt angeführten Ausdrücken hervorgeht, sehr spezielle Anforderungen an die Eigenschaften der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt, so dass eine strikte Erfüllbarkeit seiner Stöchiometrieansätze in der Regel fraglich erscheinen muss. Seine Anwendung auf reale Adsorbatsysteme dürfte daher eher den Charakter einer Näherung besitzen, in deren Rahmen gewisse Abweichungen des Quotienten  $(\partial q/\partial I)_{E_-}$  vom Idealwert nach (11) bzw. (29) vernachlässigt werden.

Man kann in diesem Zusammenhang von der Annahme ausgehen, dass der Term  $(\partial\eta_d/\partial y_{Me})_{E_-}$  der Ladungsgleichung (29) in günstigen Fällen wenn auch nicht verschwindet, so doch einen im Vergleich zum Summanden  $zF$  nur kleinen Anteil an der gesamten Summe hat, so dass sich im Spezialfall  $y_X = 0$  eine Annäherung von (32) durch

$$|zF| \gg |(\partial\eta_d/\partial y_{Me})_{E_-}| \approx 0 \quad (33)$$

rechtfertigt. Diese Ableitung lässt sich nämlich gemäss

$$(\partial\eta_d/\partial y_{Me})_{E_-} = - \frac{(\partial\eta_d/\partial E_-)_{y_{Me}}}{(\partial y_{Me}/\partial E_-)_{\eta_d}} \quad \text{bei } \mu_{KX} = \text{const}$$

als Verhältnis zweier anderer partieller Differentialquotienten des  $\eta_d y_{Me} E_-$ -Zusammenhangs auffassen, dessen Zähler unter den getroffenen Voraussetzungen einer «wahren» Doppelschichtkapazität [13]

$$C_w = -(\partial q/\partial E_-)_I \\ = -(\partial\eta_d/\partial E_-)_{y_{Me}}, \quad \text{wenn } y_{Me} = I, \quad y_X = 0,$$

entspricht und (in Analogie zu den bekannten Kapazitätswerten adsorbatfreier Hg-Elektroden) in der Grössenordnung von 20–30  $\mu F \text{ cm}^{-2}$  liegen sollte. Der Nenner ist einer durch  $Me^{z+}$ -Adsorption bei konstanter Zusammensetzung der diffusen Schicht hervorgerufenen Potentialverschiebung umgekehrt proportional; setzt man an seine Stelle unter Beschränkung auf die nähere Umgebung des Potential-Nullpunkts der diffusen Ladung den über das ganze Bedeckungsintervall  $0 \ll y_{Me} \ll s y_{Me} \approx s I$  genommenen Differenzenquotienten

$$s y_{Me} / ({}_0E_{(s y_{Me})} - {}_0E_{(0)}) \approx (\partial y_{Me}/\partial E_-)_{\eta_d} \approx 0 \\ \text{mit } {}_0E_{(y_{Me})} \equiv E_{(y_{Me}, \eta_d = 0)},$$

so folgt

$$(\partial\eta_d/\partial y_{Me})_{E_-} \approx C_w ({}_0E_{(s y_{Me})} - {}_0E_{(0)}) s y_{Me}^{-1} \quad \text{für } \eta_d \approx 0.$$

Die Grössenordnung der  ${}_0E$ -Differenz kann mit Hilfe der von Reinmetallelektroden her bekannten annähernd linearen Korrelation [18] zwischen Ladungsnullpunkt und Elektronenaustrittsarbeit aus dem realen Elektronenpotential  ${}_e\alpha_{\text{Me}/\text{U}}$  eines Me-Adsorbatsfilms auf der Oberfläche der Unterlage U abgeschätzt werden:

$$F {}_0E(y_{\text{Me}}) + {}_e\alpha_{\text{Me}/\text{U}}(y_{\text{Me}}) \approx \text{const.}$$

Da bei Metallfilmadsorbaten gilt

$$- \lim_{y_{\text{Me}} \rightarrow 0} {}_e\alpha_{\text{Me}/\text{U}} = - {}_e\alpha_{\text{U}}$$

(Elektronenaustrittsarbeit der Unterlage U)

und [19]

$$- \lim_{y_{\text{Me}} \rightarrow s y_{\text{Me}}} {}_e\alpha_{\text{Me}/\text{U}} \approx - {}_e\alpha_{\text{Me}}$$

(Elektronenaustrittsarbeit einer Me-Reinphase),

ergibt sich

$$(\partial\eta_d/\partial y_{\text{Me}})_{E_-} \approx C_w ({}_e\alpha_{\text{U}} - {}_e\alpha_{\text{Me}}) F^{-1} s y_{\text{Me}}^{-1}. \quad (34)$$

Man kann diese Näherungsergebnisse dahingehend interpretieren, dass in Abwesenheit adsorbierbarer Leitspezies entstandene  $\text{Me}^{z+}$ -Adsorbate dem Kriterium (33) dann entsprechen, wenn sich die Elektronenaustrittsarbeiten von Unterlage und Depolarisatorummetall um nicht mehr als ca.  $0,5 \text{ V} \cdot \text{Faraday}$  unterscheiden. Unter diesen Umständen resultiert aus (34) mit dem angegebenen Zahlenwert für  $C_w$  und mit  $s y_{\text{Me}} \approx 10^{-6} \text{ mMol cm}^{-2}$  ein Wert von  $(\partial\eta_d/\partial y_{\text{Me}})_{E_-}$  von ca.  $0,1 \text{ Faraday}$ , der sich mit (33) noch vereinbaren lässt. Da sich die Austrittsarbeiten vieler elektroanalytisch interessanter Metalle (mit Ausnahme z. B. der Alkalien und Erdalkalien) in einem mittleren Gebiet von  $3,8\text{--}4,5 \text{ V} \cdot \text{Faraday}$  bewegen, wirkt eine solche Forderung wenig restriktiv hinsichtlich der Existenzwahrscheinlichkeit metallischer Monoschichten.

Schwieriger gestaltet sich die Abschätzung aber, sobald ausser dem Depolarisatorion  $\text{Me}^{z+}$  auch das Anion  $\text{X}^-$  in die kompakte Schicht eintritt, da dann sowohl der Term  $F (\partial y_{\text{X}}/\partial y_{\text{Me}})_{E_-}$  in (29) als Mass für die gegenseitige Abhängigkeit der Oberflächenkonzentrationen  $y_{\text{X}}$  und  $y_{\text{Me}}$ , als auch der Einfluss der Anionenbelegung auf die Grösse  $(\partial\eta_d/\partial y_{\text{Me}})_{E_-}$  berücksichtigt werden muss. Beide Effekte sind zahlenmässigen Prognosen jedoch nur schwer zugänglich.

Bezüglich der Ableitung  $(\partial y_{\text{X}}/\partial y_{\text{Me}})_{E_-}$  sind zwei Grenzfälle des Verhaltens kombinierter Me-X-Belegungen denkbar, und zwar

1. eine Adsorptionskonkurrenz zwischen Me und X dergestalt, dass eine fixe Grenzkonzentration von Adsorptionsplätzen auf beide Spezies aufgeteilt wird und demzufolge die Adsorption des einen Belegungspartners eine Desorption des anderen voraussetzt, sobald keine freien Positionen mehr vorhanden sind:

$$(\partial y_{\text{X}}/\partial y_{\text{Me}})_{E_-} \ll 0;$$

2. eine Paralleladsorption mit positiver Korrelation zwischen  $y_{\text{Me}}$  und  $y_{\text{X}}$ , d. h.

$$(\partial y_{\text{X}}/\partial y_{\text{Me}})_{E_-} > 0,$$

wobei ein Partner durch Bildung von Oberflächenkomplexen die Bindung des Co-adsorbats an das Substrat stabilisiert.

Für eine näherungsweise Erfüllung von (30) in Form von

$$|zF| \gg |(\partial\eta_d/\partial y_{Me})_{E_-} - F(\partial y_X/\partial y_{Me})_{E_-}| \approx 0$$

wäre zu verlangen, dass  $(\partial y_X/\partial y_{Me})_{E_-}$  ähnlich wie  $(\partial\eta_d/\partial y_{Me})_{E_-}$  einen oberen Absolutwert nicht überschreitet und beide Grössen möglichst das gleiche Vorzeichen besitzen. Dabei ist aber zu bedenken, dass  $(\partial\eta_d/\partial y_{Me})_{E_-}$  auf Grund zusätzlicher, auf das Anion entfallender Oberflächenpotentialanteile voraussichtlich einen anderen Wert annimmt als beim Me-Adsorbat ohne spezifische X<sup>-</sup>-Adsorption, so dass die Austritts-elektrische Schätzung hier problematisch wird<sup>9)</sup>. Die Entscheidung über die Gültigkeitsgrenzen des Modells muss daher in diesem Fall allein dem Experiment überlassen bleiben.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *Helv.* **48**, 1178, 1585 (1965); **49**, 733 (1966); *J. electroanal. Chemistry* **12**, 300 (1966); M. NICHOLSON, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 7 (1957).
- [2] L. B. ROGERS & A. F. STEHNEY, *J. electrochem. Soc.* **95**, 25 (1949); J. T. BYRNE & L. B. ROGERS, *ibid.* **98**, 457 (1951).
- [3] K. F. HERZFELD, *Physik. Z.* **14**, 29 (1913).
- [4] D. C. GRAHAME & R. W. WHITNEY, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 1548 (1962).
- [5] D. C. GRAHAME, *Chem. Rev.* **41**, 441 (1947).
- [6] R. PARSONS, «Modern Aspects of Electrochemistry I», S. 103 ff., Butterworths, London 1954.
- [7] E. LANGE & H. GOEHR, «Thermodynamische Elektrochemie», S. 34 ff., Dr. A. Hüthig Verl. Heidelberg 1962.
- [8] P. DELAHAY, «Double Layer and Electrode Kinetics», S. 17 ff., J. Wiley, New York 1965.
- [9] E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Farad. Soc.* **36**, 398 (1940); s. a. «Thermodynamics», S. 46 ff., North Holland Publ., Amsterdam 1951.
- [10] W. LORENZ, *Z. physik. Chem.* **219**, 421 (1962).
- [11] M. VOLMER, *Z. physik. Chem.* **139**, 597 (1928).
- [12] E. KAMKE, «Differentialgleichungen – Lösungsmethoden II», S. 136, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1965.
- [13] A. N. FRUMKIN & B. B. DAMASKIN, «Modern Aspects of Electrochemistry III», S. 149 ff., Butterworths, London 1964.
- [14] Lit. [8], S. 103.
- [15] E. GILEADI & B. CONWAY, Lit. [13], S. 347 ff.
- [16] A. N. FRUMKIN, B. B. DAMASKIN & A. A. SURVILA, *J. electroanal. Chemistry* **16**, 493 (1968).
- [17] E. A. MAZNICHENKO, B. B. DAMASKIN & Z. A. JOFA, *Doklady Akad. Nauk. SSSR* **138**, 1377 (1961); A. N. FRUMKIN, R. J. KAGANOVICH, E. V. JAKOVLEVA & V. V. SOBOL, *ibid.* **141**, 1416 (1961); A. N. FRUMKIN, *Elektrochim. Acta* **5**, 265 (1961).
- [18] P. RUETSCHI & P. DELAHAY, *J. chem. Physics* **23**, 697 (1955); V. NOVAKOVSKI, E. UKSHE & A. LEVIN, *Zh. fiz. Khim.* **29**, 1847 (1955).
- [19] E. P. GYFTOPOULOS & J. D. LEVINE, *J. appl. Physics* **33**, 67 (1962).
- [20] N. D. MORGULIS & V. M. GAVRILYUK, *Zh. eksper. i teoret. Fiz.* **30**, 149 (1956).

<sup>9)</sup> Das komplizierte austritts-elektrische Verhalten kombinierter MeX-Schichten wurde z. B. an CsCl-Filmen auf Wolframoberflächen untersucht, wobei sich Potentialverschiebungen bis zu einem Volt gegenüber reinen Cs-Filmen ergaben [20].  $\delta\chi$ -Potentiale der gleichen Grössenordnung wurden auch bei der Adsorption anionischer Spezies allein, d. h. ohne metallischen Coadsorptionspartner, gefunden [6].