

1. Strom-Spannungs-Zeit-Beziehungen bei der Bildung metallischer Monoschichten

von E. Schmidt

Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern

(24. X. 69)

Zusammenfassung. Der bei der Bildung einer Metallmonoschicht fließende Polarisationsstrom setzt sich aus einem durch die Depolarisatoradsorption bedingten, der zeitlichen Änderung der Oberflächenkonzentration des Me^{z+} -Ions proportionalen Nettostrom und einem depolarisatorunabhängigen Grundstrom zusammen. Es werden Beziehungen zwischen Nettostrom, Elektrodenpotential und Versuchszeit diskutiert, die sich unter der Annahme quasistatischer, diffusionskontrollierter und diffusions-durchtritts-kontrollierter Me^{z+} -Adsorption ergeben.

Aus elektroanalytischen Untersuchungen ist bekannt, dass die kathodische Metallabscheidung an nicht identischen Elektroden häufig mit der Ausbildung eines Adsorbats des zugehörigen Metall-Ions verbunden ist. Für die Theorie solcher Vorgänge ist das in einer vorangegangenen Mitteilung [1] diskutierte Metallmonoschicht-Konzept der Kationenadsorption insofern von Interesse, als dessen spezielle Isothermenansätze eine einfache Beschreibung nicht nur der Gleichgewichtseigenschaften, sondern auch des polarisationskinetischen Verhaltens des betreffenden Systems ermöglichen; im folgenden werden Strom-Spannungs-Zeit-Beziehungen zusammengestellt, die sich aus diversen Polarisationsmodellen dieses Adsorbattyps herleiten.

1. Der Strom - Ansatz der Metallmonoschicht. – Gegeben sei die Elektrode U (Phase I in Schema (i)) im Kontakt mit einer das abscheidungsfähige Kation Me^{z+} sowie die (einwertigen) Leit-Ionen K^+ und X^- enthaltenden Elektrolytphase (II), der die anionenreversible Gegenelektrode X/U (III/I') gegenübersteht. Im Bereich idealer Polarisierbarkeit der Elektrode, d. h. ausserhalb des Existenzgebiets von Me-Nieder schlägen, werde an der Phasengrenze I/II ein Me^{z+} -Adsorbat gebildet, das die thermodynamischen Kriterien einer Metallmonoschicht erfüllt:

1. Zwischen dem auf die Anionenelektrode X/U bezogenen Elektrodenpotential E , der Me^{z+} -Aktivität $a_{\text{Me}^{z+}}$ in der Lösung, und der relativen Oberflächenkonzentration Γ des Me^{z+} -Adsorbats besteht die Beziehung

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

mit $0 \leq a_{(\Gamma)} < 1$

und $\lim_{a \rightarrow 1} \Gamma = \Gamma_s$ («Sättigungsbedeckung»)

E^0 gibt das Standardpotential des Vorganges $\text{Me}^{z+} + z e^- \rightleftharpoons \text{Me}$ an, die Adsorbataktivität a sei eine bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eindeutige Funktion von Γ .

2. Für die Oberflächenladung q gilt dann

$$q = z F \Gamma + {}_0q, \quad (2)$$

wobei die Blindladung ${}_0q$ die Ladung der diffusen Doppelschicht η_d sowie die Ladungsäquivalente der Oberflächenkonzentrationen y_K bzw. y_X der spezifischen Adsorbate von K^+ und X^+ umfasst und ausschliesslich vom Potential abhängt [1]:

$${}_0q = \eta_d + F (y_K - y_X) = {}_0q(E). \quad (3)$$

Sind die Konzentrationen der Leitspezies konstant und genügend gross gegenüber der Me^{z+} -Konzentration c , kann Γ in Gleichung (1) und (2) durch die Oberflächenkonzentration y des spezifisch adsorbierten Me^{z+} , $a_{Me^{z+}}$ (unter Vereinigung des annähernd konstanten Aktivitäts-Koeffizienten mit E^0) durch c ersetzt werden.

Aus einer mit den Phasen I und I' in Verbindung stehenden Stromquelle fliesse ein zeitabhängiger Strom $i_{(t)}$ in die Phase I und präge dem System eine Zustandsänderung auf, die sich in einem zeitlichen Gang des Elektrodenpotentials und der Werte der Oberflächenkonzentrations- und -ladungs-Grössen äussert; in Abwesenheit Faraday'scher Störströme ist die Stromdichte mit der zeitlichen Änderung von q identisch, so dass¹⁾

$$\begin{aligned} i_{(t)} A^{-1} &= dq/dt \\ &= z F dy/dt + d{}_0q(E)/dt \\ &\quad \text{mit } y \approx \Gamma \quad \text{für } a_{X^+}, a_{K^+} \geq a_{Me^{z+}} \quad (4) \\ &\quad (A: \text{Elektrodenfläche}). \end{aligned}$$

Definiert man eine «wahre» Kapazität des depolarisatorfreien Elektrolyten

$$\begin{aligned} -{}_0C_w &\equiv \lim_{\Gamma \rightarrow 0} (\partial q / \partial E)_\Gamma \\ &= d{}_0q(E)/dE, \end{aligned}$$

so ergibt sich

$$i_{(t)} = -A {}_0C_w(E) dE/dt + A z F dy/dt. \quad (5)$$

Wie dieses Ergebnis zeigt, setzt sich der Polarisationsstrom an einer Metallmonoschichtelektrode, bedingt durch die Bedeckungsunabhängigkeit von ${}_0q$ (vgl. (3)), aus zwei bezüglich der Depolarisatorspezies voneinander unabhängigen Komponenten zusammen:

Die erste ist als Zeitableitung von ${}_0q$ nur eine Funktion des Potentials und hat wegen [1]

$$y = 0 \quad \text{für } a_{Me^{z+}} \rightarrow 0$$

die Bedeutung eines Grundstroms ${}_0i_{(t)}$ der depolarisatorfreien Leitlösung:

$${}_0i_{(t)} = \lim_{a_{Me^{z+}} \rightarrow 0} i_{(t)} = A {}_0C_w(E) dE/dt. \quad (6)$$

¹⁾ Nach polarographischem Gebrauch wird einem Elektronenfluss in die Elektrodenphase (reduzierender Strom) ein positiver Wert von i zugeordnet.

Sie gibt denjenigen Strom an, der bei Polarisation der vorliegenden Messelektrode in einem Elektrolyten derselben Leitsalz-Zusammensetzung wie die Phase II in (i), aber ohne Depolarisator Me^{z+} , zu messen wäre, wenn das Elektrodenpotential dem gleichen Zeitgesetz folgte wie beim Versuch im depolarisatorhaltigen Elektrolyten. Ihr Zahlenwert wird durch die wahre Kapazität der Blindlösung und das Zeitgesetz $E_{(t)}$ eindeutig bestimmt.

Demgegenüber drückt der zweite Summand in (5) ausschliesslich den durch die Me^{z+} -Adsorption hervorgerufenen Strom

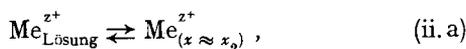
$$J_{(t)} = i_{(t)} - {}_0i_{(t)} = z F A \, dy/dt \quad (\text{«Depolarisator-Nettostrom»}) \quad (7)$$

aus. Seine gleichungsmässige Darstellung ist an die Kenntnis der Zeitabhängigkeit von y und damit an eine Diskussion des der Adsorption zugrunde liegenden kinetischen Modells gebunden.

Eine derartige, mit den Strom-Spannungs-Zeit-Ansätzen der Elektroanalytik *Faraday'scher* Prozesse vergleichbare additive Überlagerung eines Grund- und eines dem Depolarisator-Umsatz proportionalen Nettostroms ist für die spezielle Ladungsstöchiometrie (2) bzw. (3) metallischer Monoschichten kennzeichnend; bei Adsorptionsvorgängen mit anderen Stöchiometrieigenschaften liesse sich vom Gesamtstrom $i_{(t)}$ zwar gleichfalls ein durch den Grenzübergang (6) definierter Grundstrom abspalten, der resultierende Nettostrom wäre aber dann eine der Form der $q \Gamma E$ -Isothermen entsprechend kompliziertere Funktion von y , dy/dt und E . Selbstverständlich gilt (5) im Falle einer nur approximativen Anwendbarkeit des Metallmonoschichtkonzepts [1] ebenfalls nur als erste Näherung.

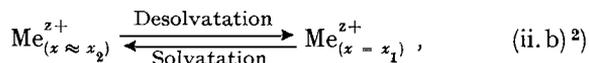
Die Herleitung der Strombilanz (5) aus der $q \Gamma E$ -Gleichgewichtsisotherme (2) impliziert die Annahme, dass die Ladungs- und Potential-Struktur der Doppelschicht, von einem additiven *Ohm'schen* Spannungsabfall abgesehen, durch den Ström- und Depolarisator-Fluss nicht gestört wird und (2) auch im strombelasteten System seine Gültigkeit behält. Abweichungen vom Gleichgewicht zwischen Elektrode, Elektrolyt und Interphase dürfen deshalb höchstens die chemische Potentialverteilung im System (z. B. Konzentrationsgradienten im Elektrolyten), nicht aber den elektrischen Potentialabfall über die Doppelschicht bei gegebenen Werten der Oberflächenkonzentrationsgrössen betreffen. Bei der Erörterung elektroanalytischer Polarisationsprobleme dürfte eine solche Voraussetzung aber wenig bedenklich sein, solange durch Gegenwart eines hohen (im Idealfall unendlichen) Leitsalzgehalts die diffuse Doppelschicht zu einem Ladungsfilm verschwindender Halbwertsbreite in der Nähe der äusseren *Helmholtz-Ebenen* ($x = x_2$) degeneriert, auf den kein merklicher Potentialanteil mehr entfällt (*Helmholtz-Quinke'sches* Doppelschichtmodell). Die Kinetik der Me^{z+} -Adsorption zerfällt dann in zwei modellmässig klar zu trennende Folgeschritte, nämlich:

a) den Transport aus dem Elektrolytinnern zur äusseren *Helmholtz-Ebene* bzw. in deren unmittelbare Nachbarschaft,



und

b) den Durchtritt durch dieselbe (und die dort lokalisierte nichtspezifische Ionenbelegung) in eine innere *Helmholtz-Ebene* der kompakten Schicht ($x = x_1$),



als eigentlichen Adsorptionsschritt, von denen nur (ii. b) das Gebiet der (degenerierten) Doppelschicht berührt und mit deren Feld- und Ladungsparametern in Verbindung steht, während (ii. a) auf Grund der (wiederum vom *Ohm*'schen Potentialgefälle abgesehen) Feldfreiheit des Raumes $x > x_2$ nichtelektrischer Natur, d. h. lediglich dem Regime von Diffusions- und Konvektionsprozessen unterworfen ist.

Unter diesen Umständen muss man sich mit dem Problem der Ungleichgewichts-Doppelschicht nur dann auseinandersetzen, wenn sich der Durchtrittsschritt geschwindigkeitsbestimmend am Gesamtvorgang beteiligt; alle «durchtrittsreversiblen» Polarisationsmodelle dagegen erfüllen die Ladungsbedingung (2) ohne weiteres Zutun, da Gleichgewichtseinstellung bezüglich (ii. b) von sich aus einem Gleichgewichtszustand der Restdoppelschicht $0 < x \lesssim x_2$ entspricht, in dem der Durchtrittsschritt sich abspielt.

2. Quasistatische Polarisation. Der einfachste Typ der im generellen Stromansatz (5) enthaltenen Strom-Spannungs-Zeit-Beziehungen der Metallmonoschicht leitet sich aus einem Polarisationsmodell her, welches den zeitlichen Ablauf der Adsorption des Kations Me^{z+} als Folge von Gleichgewichtszuständen des Adsorbats im Kontakt mit einer Elektrolytphase ortsunabhängiger Me^{z+} -Aktivität darstellt, und das als quasistatisches Modell bezeichnet werden soll.

Dasselbe nimmt an, dass im Zuge hinreichend intensiver Konvektions- oder Diffusionsvorgänge beliebige Me^{z+} -Mengen aus dem Elektrolytinnern zur äusseren *Helmholtz*-Ebene, und von da aus in die (durch Leitsalzüberschuss degenerierte) Doppelschicht gelangen können, ohne dass sich dabei nennenswerte Konzentrations- bzw. Aktivitätsgradienten in $x > x_2$ aufbauen, und ohne dass der desolvatisierende Durchtritt (ii. b) wesentlich gehemmt wird.

Wird der Aktivitätskoeffizient von Me^{z+} in Gegenwart des Leitsalzüberschusses als konstant angesehen, so gilt daher

$$\text{grad } c = 0 \quad \text{in} \quad x > x_2$$

mit (vgl. (1))

$$c = a_{(y)} \exp \frac{R T}{z F} (E - E^0) \quad \text{wenn} \quad c_{\text{K}^+}, c_{\text{X}^-} \gg c; \quad c_{\text{K}^+}, c_{\text{X}^-} = \text{konst.} \quad (8)$$

Die einzige dem System auferlegte Beschränkung bestehe im Vorhandensein einer (im Phasenschema (i) mit W bezeichneten) stromleitenden, aber für die Spezies Me^{z+} praktisch impermeablen Wand, die einen Teil der Elektrolytphase vom Volumen V in der Umgebung der Adsorbatelektrode gegen Me^{z+} -Flüsse aus dem restlichen Teil der Kette isoliert und die Stoffbilanz der Adsorption auf diese Weise von den Vorgängen an der Gegenelektrode X/U unabhängig macht³⁾.

²⁾ Es sei daran erinnert, dass der wahre Ladungszustand der adsorbierten Me-Spezies thermodynamisch irrelevant ist [1], so dass (ii, b) ohne weiteres mit einer partiellen oder völligen Neutralisation der Ionenladung von Me^{z+} verbunden sein könnte.

³⁾ Die beiden durch W voneinander getrennten Elektrolytbezirke stimmen nicht notwendig in ihrer Me^{z+} -Konzentration überein, da die Undurchlässigkeit der Wand eine Gleichgewichtseinstellung bezüglich der Me^{z+} -Ionen unterbindet. Die daraus resultierenden Potentialdifferenzen werden vernachlässigt.

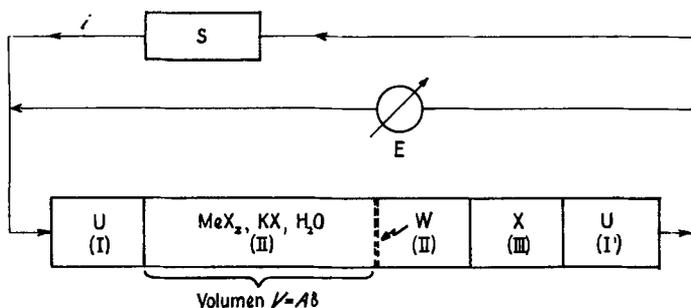


Fig. 1. Phasenschema (i)

An der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts beteiligt sich infolgedessen nur eine konstante, begrenzte Me^{z+} -Menge N_{Me} , die sich aus einem bereits adsorbierten und einem in V gelösten Anteil zusammensetzt:

$$N_{Me} = A y + V c . \tag{9}$$

Die Grössen y und c sind daher nicht unabhängig voneinander; wenn ${}_a y$ und ${}_a c$ die Werte von y bzw. c bei Versuchsbeginn ($t = 0$) und δ das Verhältnis von Elektrodenrauminhalt und Elektrodenfläche bezeichnen, folgt

$$y - y_a = (c_a - c) \delta \quad \text{mit} \quad \delta = V/A ,$$

und man erhält beim Einsetzen in (8):

$$E = E^0 + \frac{R T}{z F} \ln [{}_a c - (y - {}_a y) \delta^{-1}] - \frac{R T}{z F} \ln a_{(y)} . \tag{10}$$

Durch diese Gleichung ist der $i - E - t$ -Zusammenhang der quasistatischen Polarisation bereits hinreichend bestimmt; bildet man aus ihr bei zeitabhängigem y und E die Ableitung

$$dy/dt = \frac{(dE/dt)}{(dE/dy)}$$

und setzt diese in (5) ein, so ergibt sich

$$i_{(t)} A^{-1} = - \frac{z^2 F^2}{R T} [({}_a c \delta - y + {}_a y)^{-1} + d \ln a_{(y)} / dy]^{-1} dE/dt - {}_0 C_{w(E)} dE/dt . \tag{11}$$

Aus dem Faktor

$$[({}_a c \delta - y + {}_a y)^{-1} + d \ln a_{(y)} / dy]^{-1} \equiv \varphi \tag{12}$$

kann mittels (10) prinzipiell die Bedeckungsgrösse y eliminiert werden, so dass er zur reinen Potentialfunktion wird, und demnach folgt

$$i_{(E(t))} = - \frac{A z^2 F^2}{R T} \varphi_{(E(t))} dE/dt - A {}_0 C_{w(E)} dE/dt . \tag{13}$$

Sofern ${}_0 C_w$ sowie die $a_{(y)}$ -Isotherme bekannt sind, lassen sich beide Summanden dieses Ausdrucks explizit berechnen.

Gleichung (13) stellt den Strom direkt in Abhängigkeit von der Zeitfunktion des Potentials dar und wird daher als Bestimmungsgleichung für den Polarisationsstrom quasistatisch-chronoampe-

rometrischer Messungen⁴⁾ interpretiert. Ist umgekehrt i als Funktion der Zeit vorgegeben, so fungiert (13) als Differentialansatz für die Zeitabhängigkeit des Potentials (quasistatisch-chronopotentiometrisches Polarisationsproblem), der sich als gewöhnliche Differentialgleichung mit getrennten Variablen zwar leicht integrieren, in der Regel aber nicht explizit nach E auflösen lässt. Als erste Näherung für $E_{(i(t))}$ kann (10) selbst gelten, wenn man setzt

$$y - {}_a y \approx (z F A)^{-1} \int_0^t i_{(t)} dt,$$

d. h. den Grundstrom ${}_0 i_{(t)}$ vernachlässigt.

Die durch das Verhältnis $(y - {}_a y)/\delta$ ausgedrückte adsorptionsbedingte Konzentrationsänderung im Volumen V wirkt sich naturgemäss um so weniger auf das Elektrodenpotential und die Grössen i und φ aus, je grösser das Produkt ${}_a c \delta$ im Vergleich zur Adsorbatzunahme $(y - {}_a y)$ ausfällt. Da $(y - {}_a y)$ maximal in der Grössenordnung der Sättigungsbedeckung ${}_s y \approx {}_s \Gamma \approx 10^{-6}$ mMol cm⁻² liegen kann, macht sich $(y - {}_a y)/\delta$ in Gl. (10) unter elektroanalytischen Konzentrationsbedingungen (${}_a c \approx 10^{-4}$ mMol cm⁻³) praktisch nur bemerkbar, wenn $\delta < 1$ cm. Bei höheren δ -Werten rechtfertigt sich seine Vernachlässigung gegenüber ${}_a c$, was zu einem mit dem Übergang zu semiinfiniter Transportraumausdehnung ($\delta \rightarrow \infty$) gleichbedeutenden Näherungssatz für E bzw. φ führt:

$$E \approx E^0 + \frac{R T}{z F} \ln {}_a c / a_{(y)} = \lim_{\delta \rightarrow \infty} E \quad (14.1)$$

$$\varphi \approx dy / d \ln a_{(y)} = \lim_{\delta \rightarrow \infty} \varphi \equiv \varphi^* \quad (14.2)$$

Lösungsbeispiele der so vereinfachten Formfunktion (φ^*) für Aktivitätsisothermen vom *Freundlich*-, *Langmuir*- und *Temkin*-Typ werden in der folgenden Zusammenstellung angegeben:

*Formfunktionen $\varphi^*_{(y)}$ einiger Isothermentypen*

1. *Freundlich*-Isotherme: $a_{(y)} = h y^k$

$$\varphi^*_{(E)} = k^{-1} U^{1/k} \quad \text{mit} \quad U = {}_a c h^{-1} \exp \frac{z F}{R T} (E^0 - E)$$

Funktionsverlauf: monotoner Anstieg mit in negativer Richtung steigendem Potential; $\varphi^*_{(E)}$ strebt gegen Null bei $E \rightarrow \infty$.

2. *Temkin*-Isotherme: $a_{(y)} = h e^{ky}$

$$\varphi^*_{(E)} = k^{-1}$$

3. *Langmuir*-Isotherme: $a_{(y)} = h y (2 {}_w y - y)^{-1}$

$$\varphi^*_{(E)} = 2 {}_w y U (1 + U)^{-2} \quad \text{mit} \quad U = {}_a c h^{-1} \exp \frac{z F}{R T} (E^0 - E)$$

Funktionsverlauf: die Funktion strebt gegen Null bei $E \rightarrow \infty$ und $E \rightarrow -\infty$; Maximum beim Potential

$$E_{max} = E^0 + \frac{R T}{z F} \ln {}_a c / h$$

bzw. beim Bedeckungswert $y = {}_w y$.

⁴⁾ Zur Klassifikation elektronanalytischer Messprobleme vgl. *Charlot, Delahay & Laitinen* [2].

Bemerkungen: h , k und wy sind Konstanten. Die *Temkin*-Isotherme verletzt die Forderung

$$\lim_{a_{\text{Me}^{z+}} \rightarrow 0} y = 0,$$

und gilt daher nur bei endlichem E .

φ^* ist übrigens, wie sich mit (1), (14.2) und der Definitionsgleichung des chemischen Potentials der Salzkomponenten MeX_z

$$\mu = \mu^0 + R T \ln a_{\text{Me}^{z+}} a_{\text{X}^-}^z \quad \text{mit} \quad a_{\text{X}^-} = \text{konst.}$$

leicht zeigen lässt, bis auf den Faktor RT mit dem (Γ/μ) -Koeffizienten der Metallmonoschicht identisch:

$$\varphi^* = R T (\partial\Gamma/\partial\mu)_E \quad \text{für} \quad \Gamma \approx y, \quad a_{\text{X}^-} = \text{konst.}$$

Aus allgemeinen Eigenschaften von $a_{(y)}$ bzw. $(\partial\Gamma/\partial\mu)_E$ leiten sich die folgenden gemeinsamen Merkmale aller φ^* her:

- a) φ^* ist stets positiv, da für $(\partial\Gamma/\partial\mu)_E$ das Gleiche vorausgesetzt wurde [1].
- b) Aus dem Grenzverhalten von Γ bei hohen positiven Potentialen [1] folgt

$$\lim_{E \rightarrow \infty} (\partial\Gamma/\partial\mu)_E = 0; \quad \varphi^* \text{ verschwindet daher bei } E \rightarrow \infty \text{ ebenfalls.}$$

- c) Die Extremwertbedingung $d\varphi^*/dE = 0$ der φ^* -Funktion ist erfüllt, wenn die zweite Ableitung von $\ln a_{(y)}$ verschwindet, denn aus (14.1–2) folgt

$$d\varphi^*/dE = \frac{d\varphi^*/dy}{dE/dy} = \frac{z F}{R T} \varphi^{*3} d^2 \ln a_{(y)}/dy^2.$$

Diese Kriterien bieten die Möglichkeit, den Verlauf der quasistatischen Strom-Potential-Funktion in Form des Nettostroms

$$J = \frac{z^2 F^2 A}{R T} \varphi^*_{(E)} dE/dt \tag{15}$$

auch in Fällen, in denen explizite Errechnung von $\varphi^*_{(E)}$ nicht gelingt, wenigstens qualitativ zu beurteilen. So wird beispielsweise das Vorzeichen von J wegen $\varphi^* \geq 0$ lediglich vom Faktor dE/dt bestimmt. Maxima und Minima von J fallen bei konstantem dE/dt bedeckungsmässig mit y -Werten der Wendepunkte von $\ln a_{(y)}$ zusammen und fehlen bei Isothermen mit monotonem $d \ln a/dy$ (Beispiel: *Freundlich*-Isotherme).

Aus der Grenzbeziehung für φ^* folgt $\lim_{E \rightarrow \infty} J = 0$ für alle endlichen dE/dt .

Die semiinfiniten Näherung (14.1–2) sollte die Strom-Potential-Zeitbeziehung quasistatisch belasteter Metallmonoschichten unter den Versuchsbedingungen der üblichen elektroanalytischen Verfahren hinreichend genau wiedergeben.

Die $(y - {}_a y)/\delta$ -Korrektur muss jedoch bei Anwendung von Dünnschicht- bzw. Kammer-Verfahren [3] berücksichtigt werden, für welche Transportraumausdehnungen $\delta \ll 1$ cm charakteristisch sind. Allgemein weisen die unverstümmelten Formfunktionen $\varphi_{(E)}$ (Gl. 12) dasselbe Vorzeichenverhalten auf wie $\varphi^*_{(E)}$ und haben gleichfalls den Grenzwert $\lim_{E \rightarrow \infty} \varphi_{(E)} = 0$. Sie streben zum Unterschied von $\varphi^*_{(E)}$ aber auch bei $E \rightarrow -\infty$ ge-

gen Null, denn da beim Grenzübergang $E \rightarrow -\infty$ in (10) mit nicht verschwindendem $a_{(y)}$ folgt $\lim_{E \rightarrow -\infty} [{}_a c - (y - {}_a y)/\delta] = 0$ für $a_{(y)} \neq 0$, muss gemäss (12) gelten (vgl. (15)):

$$\lim_{E \rightarrow -\infty} \varphi_{(E)} \sim \lim_{E \rightarrow -\infty} J = 0.$$

Die Funktionen $\varphi_{(E)}$ und $J_{(E)}$ besitzen deswegen, vom trivialen $J \sim \varphi = 0$ für ${}_a c = 0$ abgesehen, zumindest eine Extremstelle, deren Bedeckungswert bei konstantem dE/dt folgender Bedingung entspricht:

$$({}_a c \delta - y + {}_a y)^{-2} + d^2 \ln a_{(y)} / dy^2 = 0.$$

Natürlich treffen sämtliche Aussagen über die quasistatische Polarisation der Metallmonoschichtelektrode ausschliesslich auf den Definitionsbereich $0 \leq a_{(y)} < 1$ der Aktivitätsisothermen, und damit auf das Bedeckungsgebiet unterhalb des Sättigungswerts $y_s \approx {}_s \Gamma$ (vgl. (1)) zu; sobald $y = y_s$, verliert die Elektrode die vorausgesetzte Eigenschaft der idealen Polarisierbarkeit, da dann potentialmässig die zum Kation Me^{z+} gehörige Reinphase Me existenzfähig wird und deren Nucleation und Kristallwachstum den weiteren Strom-Potential-Verlauf bestimmt.

Der E -Wert, bei dem die Sättigung eintritt, ist im semiinfiniten Raum gleich dem Gleichgewichtspotential der Me -Reinphase im Kontakt mit einer Me^{z+} -Lösung der Konzentration ${}_a c$, wie Einsetzen von $a_{(y)} = 1$ in (10) zeigt:

$$\begin{aligned} {}_s E = E_{(a_{(y)} = 1)} &= E^0 + \frac{R T}{z F} \ln {}_a c \quad \text{für } \delta \rightarrow \infty \\ &= E_{rev}. \end{aligned} \quad (16)$$

Im Fall beschränkter Transporträume ergibt sich aus (10) ein negativeres Sättigungspotential:

$${}_s E = E^0 + \frac{R T}{z F} \ln [{}_a c - ({}_s y - {}_a y) \delta^{-1}], \quad \delta \text{ endlich.}$$

Vorbedingung dafür ist aber, dass ${}_a c > ({}_s y - {}_a y)/\delta$, da sich andernfalls die Me^{z+} -Konzentration des Elektrodenraumes bei der Bildung der Adsorbatschicht erschöpft, ohne dass y seinen Sättigungswert ${}_s y$ erreicht.

Nimmt man im *Faraday*'schen Gebiet $E < {}_s E$ ebenfalls momentane Gleichgewichtseinstellung an, so wird der Stromverlauf, ähnlich wie der Adsorbatstrom, wesentlich durch die Transportraumgeometrie bestimmt. In Systemen mit $\delta \rightarrow \infty$ ist ein quasistatischer *Faraday*-Strom nicht definiert, da (16) den einzigen Potentialwert angibt, bei dem sich die Reinphase Me mit einer Lösung fixer Me^{z+} -Konzentration $c = {}_a c$ im Gleichgewicht befindet⁵⁾.

Hingegen existieren quasistatische Ströme in $E < {}_s E$ bei Polarisation im endlichen Transportraum; wenn ein Anteil α der Elektrodenfläche durch eine gesättigte Metallmonoschicht der Oberflächenkonzentration ${}_s y$, der Rest der Fläche dagegen durch Reinphasenelemente Me der scheinbaren Oberflächenkonzentration Y bedeckt wird, so gilt eine Depolarisatorbilanz analog (9):

$$V c + \alpha A {}_s y + (1 - \alpha) A Y = N_{\text{Me}} = \text{konst.},$$

wobei

$$c = \exp \frac{z F}{R T} (E - E^0).$$

⁵⁾ Kristallgrössen- und Orientierungs-Effekte werden vernachlässigt.

Vereinigung und Differentiation nach t liefert in Anbetracht der für *Faraday*'sche Reaktion und Metallmonoschichtbildung identischen Ladungsstöchiometrie [1] den Nettostrom (vgl. (7))

$$J_{\text{Faraday}} = z F A d(\alpha_s y + (1 - \alpha) Y)/dt \\ = \frac{z^2 F^2 A}{R T} V \exp \left[\frac{z F}{R T} (E - E^0) \right] dE/dt \quad \text{in } E < E_s$$

Der Übergang aus dem Adsorptions- in das Abscheidungsgebiet erfolgt dabei in der Regel unstetig.

Die theoretische Form des Adsorption und Abscheidung umfassenden $J-E$ -Zusammenhangs in Abhängigkeit von δ bei konstantem dE/dt ist in Fig. 2 am Beispiel eines Adsorbats mit *Langmuir*-Isotherme dargestellt. Im Experiment wurden Strom-Spannungskurven ganz ähnlichen Typs z. B. bei der Adsorption bzw. Abscheidung von Pb, Tl, Bi an Ag, Cu und Au [4] gefunden.

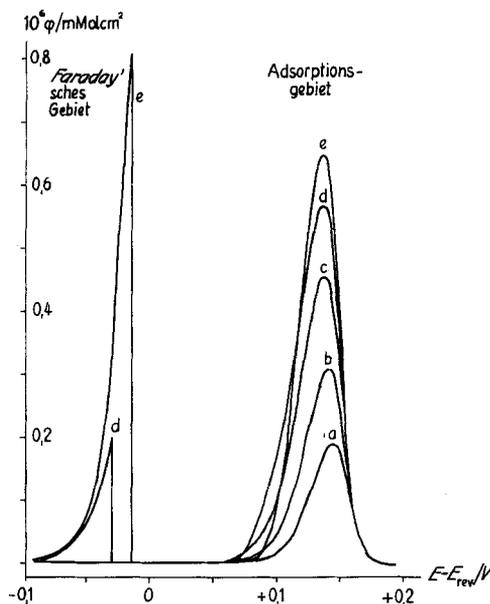


Fig. 2. Theoretische Form der Strom-Spannungskurve bei quasistatischer Polarisation unter Dünnschicht-Bedingungen mit linearem Potentialvorschub ($dE/dt = \text{konst}$)

Aktivitätsisotherme der Metallmonoschicht:

$$a_{(y)} = h y^k (2 w_s y - y)^{-k} \quad \text{für } y < y_s \quad (\text{verallgemeinerter Langmuir-Typ})$$

mit $h = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mMol cm}^{-3}$, $w_s y = 10^{-6} \text{ mMol cm}^{-2}$, $y_s = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mMol cm}^{-2}$ $k = 0,5$

Anfangskonzentration des Depolarisators: $a_c = 10^{-4} \text{ mMol cm}^{-3}$

Dünnschicht-Tiefe δ (in cm): $6 \cdot 10^{-3}$ (Kurve a), $1 \cdot 10^{-2}$ (Kurve b), $1,6 \cdot 10^{-2}$ (Kurve c), $2,2 \cdot 10^{-2}$ (Kurve d), $2,8 \cdot 10^{-2}$ (Kurve e)

Zwischen der Ordinatengrösse φ und dem Nettostrom besteht die Beziehung

$$J = - \frac{z^2 F^2}{R T} A \varphi dE/dt \quad (\text{vgl. auch Gl. 11}).$$

3. Diffusionskontrollierte Polarisation. – Als Beispiel einer Transportpolarisation werde die diffusionsbestimmte Adsorption einer Metallmonoschicht untersucht.

Im Gegensatz zur quasistatischen Polarisation befindet sich das System in diesem Falle nur in unmittelbarer Nähe der äusseren *Helmholtz*-Ebene ($x = x_2$) im Adsorptionsgleichgewicht, während sich im Elektrolytinnern nicht vernachlässigbare Konzentrationsgefälle der Spezies Me^{z+} ausbilden, die deren Fluss zur Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt bestimmen. Der Durchtrittsvorgang (ii.2) geht ungehemmt vonstatten.

Es gilt daher (für $a_{K^+}, a_{X^-} \geq a_{Me^{z+}}$; c_{K^+}, c_{X^-} konst.):

$$a_{(y)} \exp \frac{zF}{RT} (E - E^0) = \lim_{x \rightarrow x_2} c \equiv {}^0c \quad \text{mit} \quad \text{grad} c \neq 0. \quad (17)$$

Der Depolarisator-Fluss zur Elektrode an der Stelle $x = x_2$ stimmt seinem Betrag nach mit der Bedeckungsänderung dy/dt überein.

Bei reinem Diffusionstransport⁶⁾ im linearen Transportraum, der durch die äussere *Helmholtz*-Ebene sowie eine ihr im Abstand δ parallele, impermeable Wand (vgl. § 2) begrenzt werde, erfüllt c als Funktion der Zeit und einer von $x = x_2$ aus gezählten Normalenkoordinaten ξ die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2},$$

mit den Rand- und Anfangswerten

$$\begin{aligned} D(\partial c / \partial \xi) &= dy/dt && \text{bei} \quad \xi = 0 \quad (\triangle x = x_2), \\ (\partial c / \partial \xi) &= 0 && \text{bei} \quad \xi = \delta, \\ c &= {}_a c = \text{konst.} && \text{bei} \quad t = 0, \end{aligned}$$

und mit der Lösung [5]

$$c_{(\xi, t)} = {}_a c - \delta^{-1} (dy/dt) * \vartheta_{3(\xi/2, Dt \delta^{-2})}$$

bzw.

$${}^0c_{(t)} = {}_a c - \delta^{-1} (dy/dt) * \vartheta_{3(0, Dt \delta^{-2})} \quad \text{bei} \quad \xi = 0. \quad (18)$$

Die auftretende Thetafunktion ist durch die Reihen (19.1) und (19.2) definiert [6],

$$\vartheta_{3(v, w)} \equiv 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp[-\pi^2 k^2 w] \cos 2 k \pi v \quad (19.1)$$

$$= (\pi w)^{-1/2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp[-(v+k)^2 w^{-1}] \quad (19.2)$$

D gibt den Diffusionskoeffizienten von Me^{z+} an. Das Symbol * bezeichnet die Faltungsintegration

$$F_{1(t)} * F_{2(t)} \equiv \int_0^t F_{1(u)} F_{2(t-u)} du.$$

⁶⁾ Überführungsanteile werden durch die hohe Leitsalzkonzentration unterdrückt, Komplikationen durch Konvektion oder chemische Reaktion seien ausgeschlossen.

Um eine Strom-Potential-Beziehung zu erhalten, wird (18) mit (17) zu

$$a_{(y)} \exp \frac{z F}{R T} (E - E^0) = a c - \delta^{-1} (dy/dt) * \vartheta_{3(0, Dt \delta^{-2})} \quad (20)$$

vereinigt, was nach Faltung mit der Reihe

$$\vartheta_{2(0, Dt \delta^{-2})} \equiv 2 \sum_{k=0}^{\infty} \exp[-\pi^2 (k + 1/2) Dt \delta^{-2}]$$

auf Grund der Thetarelation [7]

$$\vartheta_{2(0, a t)} * \vartheta_{3(0, a t)} = a^{-1}$$

in eine Integralgleichung für y der Form

$$D \delta^{-1} [a c - a_{(y)} \exp \frac{z F}{R T} (E - E^0)] * \vartheta_{2(0, Dt \delta^{-2})} = (dy/dt) * 1 \\ = y - a y \quad (21)$$

übergeht. Die Auswertung dieser Gleichung mit Hilfe bekannter Iterations- oder Summationsverfahren liefert die Bedeckung als Ausdruck $y = y_{(E(t))}$, dessen Differentiation nach der Zeit dann über (7) zum Nettostrom J führt.

Man erkennt bei einer der ϑ_3 -Darstellung (19.1) entsprechenden Aufspaltung des Faltungsintegrals in (20) in

$$(dy/dt) * \vartheta_{3(0, Dt \delta^{-2})} = (y - y_a) + (dy/dt) * \sigma_{(Dt \delta^{-2})}$$

mit

$$\sigma_{(w)} \equiv 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp[-\pi^2 k^2 w],$$

dass (20) vom analogen quasistatischen Ausdruck (10) nach entsprechender Umformung nur um die Summe

$$\delta^{-1} (dy/dt) * \sigma_{(Dt \delta^{-2})} \equiv S_{(t)}$$

differiert:

$$E = E^0 + \frac{R T}{z F} \ln [a c - (y - a y) / \delta - S_{(t)}] - \frac{R T}{z F} \ln a_{(y)}.$$

Da für $S_{(t)}$ wegen

$$0 < \int_0^w \sigma_{(u)} du < 1/3$$

eine Schranke

$$|S_{(t)}| < \frac{\delta}{3D} |M_{(0, t)}|$$

($|M_{(0, t)}|$: maximaler Absolutwert von dy/dt im Bereich $(0, t)$)

existiert, lässt sich das diffusionskontrollierte y nach (20) vielfach durch den nach (10) für das gleiche Zeitgesetz des Potentials berechneten quasistatischen Bedeckungswert approximieren. Die Vernachlässigung des Summanden $S_{(t)}$ ist u. a. dann zu rechtfertigen, wenn bei Diffusionskoeffizienten um $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ die δ -Werte im Bereich $0 < \delta < 3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$, die Flüsse im Bereich $|dy/dt| < 10^{-8} \text{ mMol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ liegen; der Näherungsfehler beträgt dann weniger als $10^{-5} \text{ mMol cm}^{-3}$ im Vergleich zu c -Werten um 10^{-4} bis $10^{-3} \text{ mMol cm}^{-3}$. Die Näherung wird umso besser, je kleiner δ .

In semiinfiniten Diffusionsräumen entartet die ϑ_3 -Funktion (vgl. 19.2) zu

$$\lim_{\delta \rightarrow \infty} \delta^{-1} \vartheta_{3(0, Dt \delta^{-2})} = (\pi Dt)^{-1/2} \quad (t \text{ endlich}), \quad (22)$$

und man erhält bei entsprechender Umformung von (20) unter Berücksichtigung von

$$(\pi t)^{-1/2} * (\pi t)^{-1/2} = 1$$

anstelle von (21) eine (semünfinite) Bedeckungsgleichung

$$D^{1/2} [{}_a c - a_{(y)} \exp \frac{zF}{RT} (E - E^0)] * (\pi t)^{-1/2} = y - y_a \quad \text{für } \delta \rightarrow \infty. \quad (23)$$

Die näherungsweise Anwendung von (22) auf endliche δ ist mit einem Fehler von weniger als 1% behaftet, solange zur Messzeit t $D t \leq 0,2 \delta^2$. Im Intervall $0 \leq t < 1000$ s können daher alle Transporträume mit $\delta > 0,2$ cm als halbseitig-unendlich gelten, wenn $D \approx 10^{-5}$ cm² s⁻¹.

Zur Auflösung von (23) nach y ist man ähnlich wie bei (21) in der Regel auf numerische Verfahren angewiesen. Eine geschlossene Lösung existiert für den Fall einer Spannungspulspolarisation mit

$$E_{(t)} \begin{cases} \neq {}_a E & \text{für } t = 0 \\ = {}_a E & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad (24)$$

in linearen oder linear approximierbaren Bereichen der Aktivitätsisothermen, d. h. bei

$$a_{(y)} = a_{(a^y)} + h (y - a^y) \quad \text{mit } h = \text{konst.} \quad (25)$$

Durch Einsetzen in (23) entsteht

$$y_{(t)} - a^y = M * (\pi t)^{-1/2} - B (y - y_a) * (\pi t)^{-1/2} \quad (26)$$

mit

$$M = D^{1/2} [{}_a c - a_{(a^y)} \exp \frac{zF}{RT} ({}_a E - E^0)]$$

und

$$B = D^{1/2} h \exp \frac{zF}{RT} ({}_a E - E^0),$$

was durch Reihenentwicklung oder über eine *Laplace*-Transformation leicht nach (27)

$$y_{(t)} - y_a = M B^{-1} (1 - \exp(B^2 t) \operatorname{erfc}(B t^{1/2})) \quad (27)$$

aufgelöst wird. Ein Ausdruck dieses Typs ist erstmalig von *Delahay & Trachtenberg* [8] sowie, in anderem Zusammenhang, von *Traenkle* [9] angegeben worden. Die Funktion $\exp(u^2) \operatorname{erfc}(u)$ wurde z. B. von *Carlaw & Jaeger* [10] tabelliert. Der zugehörige Nettostrom

$$J = z F A \frac{dy}{dt} = z F A M [(\pi t)^{-1/2} - B \exp(B^2 t) \operatorname{erfc}(B t^{1/2})] \quad (28)$$

zeigt ein bemerkenswertes Asymptotenverhalten, indem

$$\lim_{t \rightarrow 0} (d \ln |J| / d \ln t) = -1/2$$

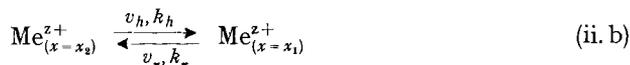
und

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (d \ln |J| / d \ln t) = -3/2,$$

wie eine Reihenentwicklung der Klammer nach $t^{1/2}$ (für $t \rightarrow 0$ [11]) bzw. $t^{-1/2}$ (für $t \rightarrow \infty$ [10]) erweist. Er unterscheidet sich dadurch charakteristisch vom diffusionsbeding-

ten *Faraday*'schen Strom bei reversiblen Durchtrittsschritt und Potentialsprungpolarisation nach (24), der im gesamten Zeitbereich der Grösse $t^{-1/2}$ proportional ist [12] ($d \ln |J| / d \ln t = -1/2$ für alle t).

4. Diffusions- und Durchtritts-kontrollierte Polarisation. – Ein allgemeines Polarisationsmodell der Metallmonoschicht verlangt, dass dem Massentransport des Me^{z+} -Ions zur äusseren *Helmholtz*-Ebene (ii.a) eine die Gesamtgeschwindigkeit der



Adsorbatbildung mitbestimmende Durchtrittsreaktion (ii. b) folgt. Die Gültigkeit der Stöchiometriebeziehung für den Ladungsaustausch (4) sei dabei gewährleistet.

Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit v_h der Hinreaktion von (ii. b) von der ersten, die Geschwindigkeit der Rückreaktion von der nullten Ordnung bezüglich Me^{z+} ist, ergibt sich für die pro Zeiteinheit gebildete Adsorbatmenge

$$dy/dt = k_h \cdot c - k_r, \quad (29)$$

wobei die Geschwindigkeitskoeffizienten k_h und k_r im allgemeinen Funktionen von y und E darstellen. Kompatibilität mit dem Ansatz (17) für das Durchtrittsgleichgewicht ist gewahrt, wenn k_h und k_r die Bedingung (30) erfüllen:

$$k_{h(y, E)} a_{(y)} \exp \frac{zF}{RT} (E - E^0) = k_{r(y, E)}. \quad (30)$$

Durch Einführen der unter den vorliegenden Transportverhältnissen gültigen Zeitfunktion der Konzentration c entsteht aus (29) das vollständige Geschwindigkeitsgesetz der Metallmonoschichtbildung unter gleichzeitiger Transport- und Durchtrittskontrolle. Seine Untersuchung soll sich auf eine kurze Darlegung des Formalismus der Potentialpuls-polarisation im semiinfiniten Diffusionsraum bei Vorliegen einer linearen Aktivitätsisothermen beschränken, da man für diesen Fall, ähnlich wie beim analogen reversiblen Polarisationsproblem, einen expliziten Geschwindigkeitsausdruck angeben kann, sofern man die Bedeckungsabhängigkeit von k_h in erster Näherung ausser Acht lässt. Bei konstanter Pulshöhe in $t > 0$ sind Voraussetzungen hinsichtlich der Potentialabhängigkeit von k_h nicht erforderlich.

Vereinigt man (29) und (30) mit (24), (25) und (18), und geht zur Grenze $\delta \rightarrow \infty$ über, so resultiert unter Verwendung der in (26) definierten Grössen M und B so wie eines Koeffizienten

$$K = D^{-1/2} k_{h(a^y, a^E)} \approx D^{1/2} k_{h(y, a^E)}$$

eine lineare Integralgleichung vom Faltungstyp (31) für die Zeitabhängigkeit von

$$dy/dt = K [M - B(dy/dt) * 1 - (dy/dt) * (\pi t)^{-1/2}] \quad (31)$$

dy/dt , die leicht eine Lösung in Form der *Laplace*-Transformierten liefert:

$$L\{dy/dt\} = K M (s + K s^{1/2} + B K)^{-1}. \quad (32)$$

Durch Partialbruchzerlegung nach $s^{1/2}$ [13] gemäss

$$L\{dy/dt\} = \frac{KM}{m-n} [(s^{1/2} + n)^{-1} - (s^{1/2} + m)^{-1}]$$

mit $(-m)$ und $-n$ als Wurzeln der Gleichung $(s^{1/2})^2 + K s^{1/2} + B K = 0$ erhält man mit Hilfe bekannter Korrespondenzen [6]:

$$dy/dt = \frac{KM}{m-n} [m \exp(m^2 t) \operatorname{erfc}(m t^{1/2}) - n \exp(n^2 t) \operatorname{erfc}(n t^{1/2})].$$

Tabellen zur Berechnung der Funktion $\exp(u^2) \operatorname{erfc}(u)$ für komplexe Argumente finden sich bei *Carlaw & Jaeger* [10].

Eine andere Form der Lösung ergibt sich aus dem Umstand, dass (32) gleichzeitig die Transformierte der Integralgleichung

$$dy/dt = KM X - BK (dy/dt) * X$$

mit

$$X \equiv \exp(K^2 t) \operatorname{erfc}(K t^{1/2})$$

ist. Bei der iterativen Entwicklung [14] erhält man eine Faltungsreihe

$$dy/dt = KM X + KM \sum_{j=1}^{\infty} (-BK)^j X (* X)^{*j}. \quad (33)^7$$

Man kann zeigen, dass $M^{-1} dy/dt$ eine positive, monoton fallende Funktion der Zeit ist, wobei gilt [15]:

$$\lim_{t \rightarrow 0} (dy/dt) = KM, \quad (34.1)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (dy/dt) = 0, \quad (34.2)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \left(\frac{dy}{dt} \right) dt = M/B. \quad (34.3)$$

Nach (34.1) strebt der zugehörige Nettostrom $J = z F A (dy/dt)$ gegen den Grenzwert $J = z F A K M$, so dass die Extrapolation gemessener J auf $t \rightarrow 0$ bei gegebenem M die Bestimmung der Grösse K sowie, bei Variation des Potentials und der Anfangsbedeckung ${}_a y$, der in ihr enthaltenen E - und y -Abhängigkeiten gestattet.

Gleichung (34.3) besagt, dass sich nach hinreichend lange andauernder Polarisation, unabhängig von der Durchtrittskinetik, ein Gleichgewichtsendwert der Bedeckung:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (y_{(t)} - {}_a y) = M/B$$

einstellt.

Wenn infolge verschwindender Isothermensteigung h und/oder Wahl eines stark negativen Polarisationspotentials ${}_a E$ die Grösse B gegen Null geht, dürfen die Faltungsterme in (33) vernachlässigt werden, so dass von der Summe nur das erste Glied als der Form nach mit dem Zeitgesetz durchtrittsbestimmter *Faraday*'scher Vorgänge [12] identischer Ausdruck

$$dy/dt = KM \exp(K^2 t) \operatorname{erfc}(K t^{1/2}) \quad \text{für} \quad B = 0$$

zurückbleibt. Unabhängig vom Verschwinden von B trifft dasselbe allgemein in der Umgebung von $t = 0$ zu, da die erfc -Funktion für kleine Argumente dem Werte Eins, jede iterierte Faltung aber dem Wert Null zuläuft:

$$dy/dt \approx KM \exp(K^2 t) \operatorname{erfc}(K t^{1/2}) \quad \text{für} \quad t \rightarrow 0.$$

⁷⁾ $(*X)^{*j}$ bezeichnet die j -fach wiederholte Faltung mit X .

Das Adsorbat verhält sich somit in beiden Grenzfällen einem *Faraday*'schen Depolarisatorsystem analog, ohne dass die für die Adsorbatbildung typischen Zusammenhänge zwischen Aktivität und Stoffumsatz im zeitlichen Verlauf des Nettostromtransienten zum Ausdruck kommen.

Wenn hingegen K über alle Grenzen wächst, geht (31) in die mit dem reversiblen Ansatz (26) gleichbedeutende Gleichung

$$M - B (dy/dt) * 1 - (dy/dt) * (\pi t)^{-1/2} = 0,$$

mit der Lösung (27) und dem Nettostrom (28) über.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Schmidt*, *Helv.* 52, 2245 (1969).
 [2] *G. Charlot, P. Delahay & H. A. Laitinen*; *J. electroanal. Chemistry* 1, 425 (1960).
 [3] *C. R. Christensen & F. C. Anson*, *Analyt. Chemistry* 35, 205 (1963), 36, 495 (1964); *A. T. Hubbard & F. C. Anson*, *ibid.* 36, 165 (1964), *J. electroanal. Chemistry* 9, 163 (1965); *E. Schmidt & H. R. Gygax*, *Chimia* 16, 165 (1962).
 [4] *E. Schmidt & H. R. Gygax*, *J. electroanal. Chemistry* 12, 300 (1966).
 [5] *G. Doetsch*, «Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation», S. 361, Springer-Verlag, Berlin 1937.
 [6] *G. Doetsch*. «Tabellen zur Laplace-Transformation», Springer-Verlag, Berlin 1947; vgl. auch Lit. [5], S. 140.
 [7] Lit. [5], S. 307.
 [8] *P. Delahay & J. Trachtenberg*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2355 (1957).
 [9] *E. Traenkler*, *Frequenz* 8, 334 (1954).
 [10] *H. S. Carslaw & J. C. Jaeger*, «Conduction of Heat in Solids», S. 485 ff., Clarendon Press, Oxford 1959.
 [11] *A. Rius, S. Polo & J. Llopis*, *Anales real Soc. Espanola Fis. Quim.* 45, 1029 (1949).
 [12] *P. Delahay*, «New Instrumental Methods in Electrochemistry», Interscience, New York 1954.
 [13] Lit. [10], S. 307.
 [14] *H. Margenau & G. M. Murphy*, «Mathematics of Physics and Chemistry», S. 520 ff., Van Nostrand Co., New York 1962.
 [15] *K. Krummen*, Dissertation, Bern 1969.

2. S,S'-Bis-cyclo-glycyl-L-hemicystyl-glycyl-glycyl-L-prolyl, ein künstliches, bicyclisches Peptid mit Kationenspezifität¹⁾

15. Mitteilung über homodet cyclische Polypeptide [1]

von **R. Schwyzer, Aung Tun-Kyi, M. Caviezel** und **(z.T.) P. Moser²⁾**

Laboratorium für Molekularbiologie chemischer Richtung der Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(28. X. 69)

Summary. Using only amino acids occurring in proteins it should, in principle, be possible to synthesize peptide molecules capable of complexing metal cations. The approach described in this contribution is to build cages of oxygen atoms that could contain A-cations of specific diameter (in a manner similar to nigericin, nonactin, valinomycin, and other antibiotics) by binding together

¹⁾ Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekte Nr. 3426 und 4883) sowie aus Mitteln des *Otto-Nägeli-Preises* (1964) und eines Beitrages der *CIBA Aktiengesellschaft* mitfinanziert.

²⁾ Gegenwärtige Adresse von *P. M.*: *J. R. Geigy A. G.*, Basel.