

durch Vergiftungswirkung der Cyanamidlösung selbst im Laufe der Elektrolyse erheblich vermindert.

5. An der katalytisch wirksamen Kathode wird Cyanamid zur Hauptsache nur bis zur Formiatstufe reduziert, d. h. die Molekel nimmt nur 2 H-Atome auf.

6. Der Reduktionsumsatz an der Nickelschwammelektrode hat bei pH = 3 ein Maximum.

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

205. Zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens aufgedampfter Silberschichten

von G. Trümpler und H. E. Hintermann.

(4. VIII. 57.)

Einleitung.

Die Potentialentwicklung an fein verteiltem Metall, wie es z. B. bei der elektrolytischen Abscheidung bei hohen Stromdichten aus verdünnten Lösungen anfällt, ist schon mehrfach untersucht worden, so auch in diesem Laboratorium¹⁾²⁾. Solche Metallpulver zeigen im Sinne von *Fricke*³⁾ und *Hüttig*⁴⁾ einen gegenüber dem Normalzustand erhöhten Gehalt an freier Energie infolge geringer Primärteilchengrösse oder Fehlbauerscheinungen in der Gitterstruktur. Dies drückt sich in einer Negativierung des Ruhepotentials aus, wie das von *Hüttig & Herrmann*⁵⁾, *Ibl*¹⁾ u. a. an elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer gezeigt werden konnte. Die beobachtete Negativierung betrug in beiden Fällen zwischen 10 und 25 mV. Etwas geringere Werte erhielten *Bennett & Brown*⁶⁾ an auf einer schnell rotierenden Kathode abgeschiedenem Kupfer. Zwischen einem gewöhnlichen und einem durch Zug gedehnten Kupferdraht beobachteten *Gautam & Jha*⁷⁾ eine

¹⁾ Vgl. z. B. *N. Ibl*, Diss. ETH. Zürich, 1951, S. 54–60.

²⁾ *N. Ibl & G. Trümpler*, *Helv.* **33**, 180, 1370 (1950); **34**, 45, 363 (1951); **35**, 251, 2023 (1953); *N. Ibl*, *Helv.* **37**, 137, 1149 (1954).

³⁾ *R. Fricke*, Struktur und Verteilungsart realer Festkörper und Katalysatoren sowie deren Untersuchungsmethoden, in *Handbuch der Katalyse (Schwab)*, Bd. IV (1943), S. 1–150.

⁴⁾ *G. F. Hüttig*, Zwischenzustände bei Reaktionen im festen Zustand und ihre Bedeutung für die Katalyse, in *Handbuch der Katalyse (Schwab)*, Bd. VI (1943), S. 318–577.

⁵⁾ *G. F. Hüttig & E. Herrmann*, *Z. anorg. Chem.* **247**, 235 (1941).

⁶⁾ *C. W. Bennett & C. O. Brown*, *Trans. Electrochem. Soc.* **23**, 383 (1913).

⁷⁾ *L. R. Gautam & J. B. Jha*, *Proc. Indian Acad. Sci.* **18A**, 350 (1943); *Chem. Abstr.* **38**, 5459⁸ (1944).

EMK (elektromotorische Kraft) von einigen mV, *Eckell*⁸⁾ zwischen einem durch Walzen aktivierten und einem rekristallisierten Nickelblech eine solche von 60–80 mV (vgl. hierzu auch die Arbeiten von *Vozdvizhenskii & Dmitriev*⁹⁾, sowie *Simnad & Evans*¹⁰⁾). Ebenso hat *Tammann*¹¹⁾ zwischen einem gewöhnlichen und einem geschmirligten Kupferblech eine Potentialdifferenz von 2–9 mV gemessen. In der älteren Literatur findet man zwei Angaben: Die Potentialdifferenz zwischen kompaktem und feinverteiltem pulverförmigem Metall wird für Eisen mit etwa 20 mV (*Richards & Behr*¹²⁾) und für Nickel ebenfalls mit etwa 20 mV (*Schweitzer*¹³⁾) angegeben.

Erwartungsgemäss liegen für dünne, im Vakuum aufgedampfte Metallschichten ähnliche Verhältnisse vor. Durch weitgehend variierbare Aufdampfbedingungen und verschiedene Oberflächenstruktur und -temperatur des Trägers kann die Schichtstruktur beeinflusst werden¹⁴⁾. Gitterstörungen und Kleinheit der Primärteilchengrösse wirken sich auch hier in einer Erhöhung des Gehaltes an freier Energie und damit in einer Negativierung der Potentialeinstellung aus.

Da unseres Wissens solche Untersuchungen noch nicht durchgeführt worden sind, haben wir in der vorliegenden Arbeit dünne, auf Plexiglas und Spiegelglas aufgedampfte Silberseichten auf ihre Potentialeinstellung untersucht. Dabei war u. a. festzustellen, wie sich die Schichtdicke und evtl. die Unterlage auf den Schichtaufbau und damit auf die Potentialentwicklung auswirken¹⁵⁾.

Experimenteller Teil.

1. Erzeugung der Schichten. Träger: Plexiglas oder Spiegelglas $50 \times 5 \times 0,5$ mm. Aufdampfsubstanz: Feinsilber, Reinheit 99,99%.

Die Silberschichten wurden im Vakuum durch Verdampfen und Kondensierenlassen auf Plexiglas oder Spiegelglas von Zimmertemperatur erzeugt. Die Aufdampfungen erfolgten unter einem Vakuum von einigen 10^{-6} Torr, erzeugt durch eine zweistufige Ölrotations- und eine dreistufige Öldiffusionspumpe mit wassergekühltem Baffle (Firma GAB, Balzers, Fürstentum Liechtenstein) in einer Restgasatmosphäre von trockenem Stickstoff oder Wasserstoff. Dabei war uns bekannt, dass wir nicht unter den besten heute möglichen Vakuumbedingungen arbeiteten, sowohl in bezug auf die Güte des erreichten Vakuums wie auch in bezug auf die Zusammensetzung der Restgasatmosphäre (Öldämpfe) im Verdampfungsraum des Vakuumrezipienten. Die ersten Versuche, die nachfolgend wiedergegeben sind, zeigen jedoch bereits die erwarteten Effekte; es lässt sich deshalb ein Arbeiten unter den gegebenen Bedingungen für die ersten Untersuchungen rechtfertigen, umso mehr, als auch die Versuchsbedingungen in der elektrolytischen Zelle

⁸⁾ J. Eckell, Z. Elektrochem. **39**, 433 (1933).

⁹⁾ G. S. Vozdvizhenskii & V. A. Dmitriev, Doklady Akad. Nauk SSSR. **66**, 227 (1949): Chem. Abstr. **43**, 6523^b (1949).

¹⁰⁾ M. T. Simnad & U. R. Evans, Trans. Faraday Soc. **46**, 175 (1950).

¹¹⁾ G. Tammann, Z. Elektrochem. **35**, 21 (1929).

¹²⁾ T. W. Richards & G. E. Behr jr., Z. physik. Chem. **58**, 301 (1907).

¹³⁾ A. Schweitzer, Z. Elektrochem. **15**, 602 (1909).

¹⁴⁾ H. Mayer, Physik dünner Schichten, Teil II, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1955; daselbst auch Literaturzusammenstellung.

¹⁵⁾ Der Diss. (ETH. Zürich) des einen von uns (*Hintermann*) entnommen.

vor allem bezüglich Reinheit nicht beliebig idealen Verhältnissen angenähert werden können. Im Laufe nachfolgender Untersuchungen sollen jedoch das Vakuum verbessert und die Öldämpfe möglichst vollständig ausgefroren werden.

Das Silber wurde direkt aus einer Wolfram-Spirale, 15 mm lang, Drahtdurchmesser 0,5 mm, oder aus einem Wolfram-Schiffchen von $25 \times 10 \text{ mm} \times 50 \mu$ verdampft, die durch Widerstandsheizung auf die erforderliche Temperatur gebracht wurden, wobei die Temperaturmessung mit Hilfe eines optischen Pyrometers erfolgte. Vor der Erzeugung der zu untersuchenden Schicht wurde das Metall im Vakuum vorgeschmolzen. Hierbei wurden absorbierte Gase abgegeben und ausserdem die bei vielen Metallen sich bildende Oxydhaut, die ein Überhitzen zum Einleiten der Bedampfung notwendig machen kann, zerrissen¹⁶⁾.

Die wichtige Reinigung der Träger erfolgte im Falle des Plexiglasses durch mehrstündiges Waschen in einer konzentrierten Seifenlösung, dann durch Spülen mit 1-n. Lösungen von K_2CO_3 und von Na_2CO_3 und schliesslich durch Waschen mit doppelt destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion. Die Spiegelglasträger wurden zur Reinigung 24 h in Dichromat-Schwefelsäure stehengelassen und dann mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Glas- und Plexiglasträger wurden mit einem reinen Seidenlappen getrocknet. In beiden Fällen musste der Träger soweit entfettet sein, dass mit dest. Wasser eine vollkommene Benetzung über die ganze Oberfläche auftrat. Zur weiteren Reinigung und Entgasung der Träger, sowie gleichzeitig auch des gesamten Innenraumes des Vakuumbehälters, wurde in diesem unter Vorvakuumdruck von 10^{-2} — 10^{-3} Torr eine Glimmentladung erzeugt.

Zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes der dünnen Schicht ($12,8 \times 5 \times d \text{ mm}$) wurde der Träger ($50 \times 5 \text{ mm}$) vorerst an beiden Enden mit einer dicken Ag-Schicht bedampft und der zu untersuchende Teil des Präparates mit einer Blende abgeschirmt. Durch magnetische Betätigung von aussen konnte nach Verbindung der elektrischen Zuführungen mit diesen Kontaktstellen der Deckstreifen entfernt und die dünne Schicht auf den Träger zwischen diese Kontakte aufgedampft werden. Die Messung des Widerstandes erfolgte unter Vakuum mit einem *Philips*-Röhrenvoltmeter auf $\pm 5\%$ genau. Nach der Bedampfung (1—10 Min.) wurde der Schichtwiderstand unter Vakuum verfolgt, bis er nach 4—10 Min. ein Quasigleichgewicht erreicht hatte. Nach Brechen des Vakuums mit Wasserstoff oder Stickstoff wurde das Präparat einige Min. in dieser Atmosphäre belassen und dann so rasch als möglich (1—2 Min.), vorläufig durch die Luft, in die Elektrolytzelle gebracht.

Die kontinuierliche Messung des el. Widerstandes an der dünnen Schicht während des Aufdampfprozesses ergab ein grobes Mass für die Schichtdickenzunahme mit der Aufdampfzeit. Nach Erreichen eines bestimmten Widerstandswertes wurde die Bedampfung unterbrochen und mit dem Präparat weiterverfahren wie oben beschrieben.

Wie aus vielen Arbeiten¹⁷⁾ über die Messung des el. Widerstandes an dünnen Schichten hervorgeht, und wie auch wir festgestellt haben, kann sich der Widerstand je nach Versuchsbedingungen infolge von Rekristallisationsvorgängen während und nach der Bedampfung sehr stark ändern. Er ist daher kein geeignetes Mass zur Bestimmung einer mittleren Schichtdicke. Erst in neuerer Zeit ist es *Hilsch* und Mitarbeitern¹⁸⁾ gelungen, die Bedingungen aufzuzeigen, die bei Kenntnis des el. Widerstandes zu einer genauen Schichtdickenbestimmung führen. Eine Kontrolle der kontinuierlichen Änderung des Schichtwiderstandes während der Bedampfung und die Unterbrechung der Bedampfung bei Erreichen eines bestimmten Widerstandswertes erlaubte uns aber doch, Schichten herzustellen, die bezüglich Schichtdicke in dem Bereiche lagen, in dem an ihnen ein elektrochemischer Effekt gemessen werden konnte. Dieser Bereich ist ziemlich eng und beträgt nur einige 100 Å.

¹⁶⁾ R. Suhrmann & G. Barth, Z. Physik **103**, 133 (1936).

¹⁷⁾ H. Mayer, l. c.¹⁴⁾, S. 178 ff.

¹⁸⁾ W. Buckel & R. Hilsch, Z. Physik **132**, 420 (1952); J. Niebuhr, ibid. **132**, 468 (1952).

2. Zelle. Die Zelle bestand vollständig aus Kunstharz (Araldit). Durch eine im Elektrolyten angeordnete Heizung konnte die Temperatur auf $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten werden. Die Spülung erfolgte mit nach Meyer & Ronge¹⁹⁾ katalytisch von O_2 befreitem Stickstoff, eine gelegentliche Rührung mit Hilfe eines Magnetrührers.

3. Elektrolyt. Der Elektrolyt war zusammengestellt aus chem. reinem $AgNO_3$ „Analar“ (The British Drug Houses Ltd. London) und doppelt dest. Wasser (spez. Leitfähigkeit $\kappa < 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Lösung wurde zur weiteren Reinigung in der Versuchszelle vor jeder Messreihe 10–100 h vorelektrolysiert²⁰⁾. Diese Vorelektrolyse bewährte sich sehr gut.

Für die Aufrechterhaltung der Potentialnegativierung über längere Zeit war ein grosser Reinheitsgrad der Elektrolytlösung ausserordentlich wichtig. Dies war daraus zu ersehen, dass durch geringste Verunreinigungen, die durch das Spülgas oder durch die Elektrode in den Elektrolyten eingeschleppt wurden, die aktiven Stellen der Schicht sehr rasch deaktiviert wurden und die Schichtelektrode das normale Potential des Massivmetalles annahm (vgl. Fig. 1).

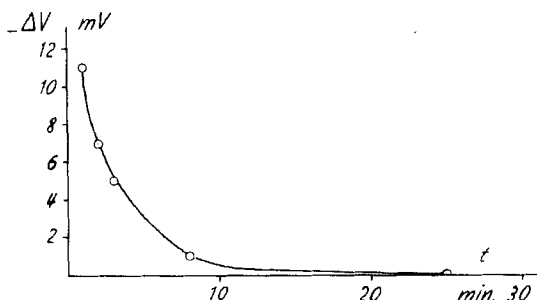


Fig. 1.

Potentialdifferenz zwischen Schichtsilberelektrode und Vergleichsmassivsilberelektrode in Funktion der Zeit bei $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$.

Lösung: $AgNO_3$ 0,1-n. „Analar“ Spülung: H_2 nicht katalytisch gereinigt.

4. Messkette. Gemessen wurde die EMK der Kette

$Ag/AgNO_3$ 0,1-n., $\left. \begin{matrix} NaNO_3 \\ KNO_3 \end{matrix} \right\} 2\text{-n.}, KCl$ 1-n.//NKE in Funktion der Zeit bei $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$.

Die gemessenen EMK-Werte wurden verglichen mit den EMK-Werten einer gegen dieselbe NKE (Normalkalomelektrode) geschalteten im gleichen Elektrolyten befindlichen Standardmassivsilberelektrode (St.-El., Fig. 2), die um ihre Einstellzeit früher in den Elektrolyten getaucht wurde, sowie mit der EMK einer Vergleichsmassivsilberelektrode (V.-El., Fig. 2) gegen NKE, die mit der Schichtsilberelektrode (Sch.-El.) zugleich in den Elektrolyten getaucht wurde. Das Silber der Schichtelektrode war gleicher Herkunft wie dasjenige der beiden Massivsilberelektroden.

5. Versuche. In der im folgenden wiedergegebenen Messreihe (Versuche 33–42) sind dünne Silberschichten auf Plexiglas auf ihre Potentialeinstellung hin untersucht worden. Aufdampf- und Messbedingungen sind in Tab. 1, die Resultate in Fig. 2 zusammengestellt.

Die Potentialnegativierung erreicht in fast allen Fällen nach 5–30 Min. einen konstanten Endwert, der umso länger aufrecht erhalten werden kann, je besser die Reinheit von Lösung und Präparat ist.

¹⁹⁾ F. R. Meyer & G. Ronge, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

²⁰⁾ J. O'M. Bockris, Chem. Reviews **43**, 530 (1948).

Tabelle 1.

Aufdampfungen in H_2 -Restgasatmosphäre von $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.
 Elektrolyt: $AgNO_3$ 0,1-n., „Analar“ bei $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$, vorelektrolysiert mit $8 \cdot 10^{-4}$ A/cm²;
 Stickstoffspülung; Magnetrührung.

Vers.- Nr.	D cm	Gl min	J A	t sek	R Ohm	Sch	Vor.-El. h	δ sek
33	20	10	60	45	1	undurchs. Spiegel	120	270
39	20	10	70	65	1	undurchs. Spiegel	26	385
40	20	30	92	45	1	undurchs. Spiegel	40	480
42	20	10	100	60	1	undurchs. Spiegel	1	420
35	20	10	58	135	525	durchs., blau	40	495
36	20	35	56	375	400	durchs., blau	17	555
34	20	10	60	50	120	durchs., blau	1	450

Vers.-Nr.: Versuchsnummer.

D: Abstand Verdampfungsquelle – Schichtträger.

Gl: Glimmentladungszeit.

J: Heizstrom in A.

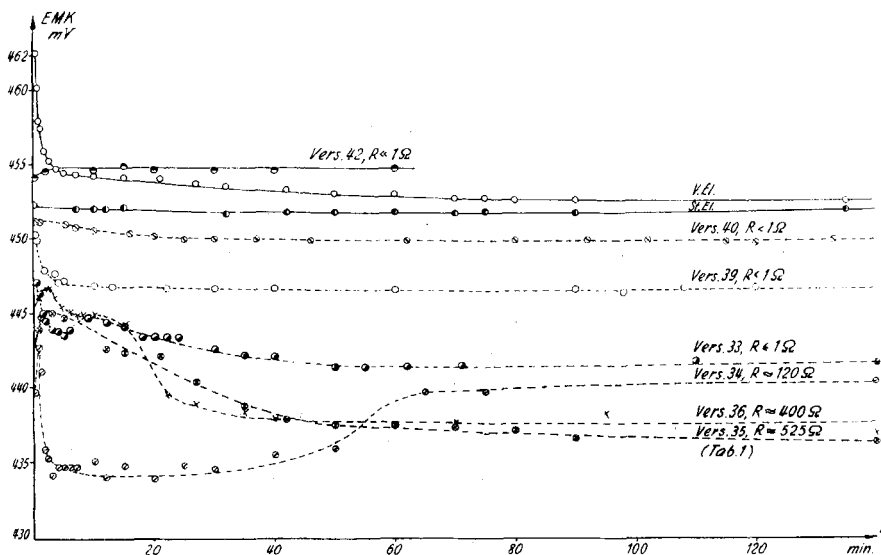
t: Aufdampfzeit.

R: El. Widerstand im Quasigleichgewicht.

Sch: Aussehen der Schicht.

Vor.-El.: Vorelektrolysedauer.

δ : Zeit zwischen Ende der Bedampfung und Eintauchen des Präparates in den Elektrolyten, inklusive der Verweilzeit des Präparates beim Transport in die Zelle an der Luft (max. 1–2 Min.).

**Fig. 2.**

Elektrodenpotentiale der Vers. No. 33–42 gegen NKE in Fkt. der Zeit bei $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$.
 Lösung: $AgNO_3$ 0,1-n., „Analar“ Spülung: N_2 , katalytisch von Sauerstoff gereinigt.

Es wurde anfänglich versucht, die Negativierung der EMK der Kette und damit das Schichtsilberpotential nach Erreichen eines konstanten Endwertes in Abhängigkeit zu setzen zum Schichtwiderstand im Quasigleichgewicht. Aus den Kurven (vgl. Fig. 2) geht auch hervor, dass mit zunehmendem Schichtwiderstand die Potentialnegativierung wächst. Dies gilt aber nur solange, als Träger mit weitgehend reproduzierbarer Oberfläche unter möglichst gleichen Bedingungen bedampft werden. Wie aus der zusammenfassenden Darstellung *Mayer's*¹⁷⁾ hervorgeht, kann aber der durch Art, Oberfläche und Temperatur des Trägers, sowie der durch die Aufdampfbedingungen beeinflusste Ablauf der Ordnungsvorgänge innerhalb der Schicht zu gänzlich verschieden grossen Änderungen des Schichtwiderstandes führen, so dass nur ungenaue Werte für die Grösse der Negativierung des Potentials bei aus dem Widerstand bestimmter mittlerer Schichtdicke erwartet werden können. Wir sind deshalb im Laufe der Versuche dazu übergegangen, den el. Widerstand nur während des Aufdampfprozesses als Indikator zu benützen, um mit der Schichtdicke in denjenigen Dickenbereich zu gelangen, wo Negativierungen an dünnen Schichten gegenüber der Massivelektrode auftreten. Die nähere Charakterisierung der zur elektrochemischen Ausmessung gelangenden Schicht selbst wird in der Folge durch eine Massenbedeckung pro Flächeneinheit bzw. durch eine mittlere Wägeschichtdicke, unter Verwendung der Dichte für die Massivsubstanz erfolgen.

Die Potentiale dünner auf Spiegelglas aufgedampfter Ag-Schichten gegen NKE zeigen einen ähnlichen Verlauf mit der Zeit wie bei Plexiglasträger. Die Konstanz der Negativierung stellt sich im allgemeinen später ein, und diese selbst ist um einige mV grösser als bei Ag-Schichten entsprechender Dicke auf Plexiglasträgern. Darüber wird später berichtet werden.

Versuchsergebnisse.

1. Ruhopotentialmessungen an dünnen im Vakuum aufgedampften Silberschichten zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Schicht- bzw. Oberflächenstruktur, die wiederum eine Funktion der Herstellungsbedingungen ist. Die beobachteten Abweichungen vom normalen Verhalten sind zurückzuführen auf:

- a) Stör- bzw. Fehlstellen im Gitter, dadurch lockerere Gitterstruktur mit vermehrter Zahl aktiver Stellen;
- b) die Veränderung der Gitterkonstante;
- c) den Einfluss von ad- und absorbierten bzw. im Gitter eingebauten Gasen und damit einer evtl. chemischen Veränderung der Schicht;
- d) die Schichtdicke und die Struktur der Trägeroberfläche.

Aufgedampfte dünne Silberschichten zeigen gegenüber dem Massivmetall ein negativeres Ruhopotential. Die Negativierung nimmt zu mit zunehmendem el. Widerstand der Schicht bzw. abnehmender mittlerer Schichtdicke. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass mit abnehmender Schichtdicke die Grenzflächeneffekte gegenüber den Volumenwirkungen immer deutlicher hervortreten müssen. Wie erwähnt ist die Potentialnegativierung nicht allein abhängig von der Schichtdicke, sondern sie ist weitgehend eine Funktion der Herstellungsbedingungen. Deshalb kann es vorkommen, dass dickere Schichten gegenüber dünneren eine grössere Negativierung im Potential aufweisen und umgekehrt. Dies wird bedingt sein durch verschiedene Schichtstruktur und Oberflächenrauhigkeit bzw. durch Unterschiede

im Ordnungszustand der Schicht und damit der Anzahl oberflächenaktiver Stellen.

Die Homogenität der Bedeckung des Trägers mit Silber wurde photometrisch bestimmt und die Schwankungen in der Lichtabsorption kleiner als 2% gefunden.

Die Messungen zeigen im allgemeinen, dass das im Vakuum auf Plexiglas durch Verdampfen niedergeschlagene Silber ein bis 20 mV, auf Glas ein bis 30 mV negativeres Potential besitzt als das kompakte Metall. Wenn man annehmen darf, dass das aufgedampfte Silber energetisch homogen ist, so entspricht dies einer Zunahme an freier Energie gegenüber dem Normalzustand von $\Delta V.F. 0,24 = 460 - 700 \text{ cal/g-Atom}$. Die Negativierung ist unter sauberen Bedingungen über Stunden beständig.

Unterhalb einer mittleren Wägeschichtdicke von 50–60 Å sind die Schichten auf Glas und Plexiglas nicht mehr elektrochemisch ausmessbar, da sie nur noch aus vielen unzusammenhängenden Tröpfchen bestehen, wie aus eigenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen hervorgeht und aus der Literatur längst bekannt ist.

2. Es treten im wesentlichen zwei Kurventypen auf (Fig. 2):

a) Dickere Schichten verhalten sich ähnlich wie die Vergleichsilberelektrode (Kurven zu Vers. 33, 39, 40), indem sie von positiveren Werten in wenigen Min. auf einen konstanten Gleichgewichtswert absinken.

b) Demgegenüber zeigen dünnere Schichten mit höheren elektrischen Widerständen (Kurven zu Vers. 34, 35, 36) in den ersten 1–2 Min. nach dem Eintauchen in den Elektrolyten einen starken Anstieg des Potentials nach positiveren Werten und anschliessend einen Abfall nach negativeren, ähnlich dem der dickeren Schichten, und erreichen nach 10–30 Min. einen konstanten Potentialwert. Die Kurve durchläuft also ein Maximum.

Wenn bei den dickeren Schichten und im zweiten Teil des Kurvenverlaufes der dünneren Schichten dieser Abfall gleich wie bei der Vergleichsmassivelektrode ziemlich sicher auf den Rückgang des positiven Sauerstoffeffektes zurückgeführt werden kann, ist die Interpretation des anfänglichen Kurvenverlaufes für die dünneren Schichten schwieriger.

3. Bei sehr dünnen Schichten mit $R > 500 \text{ Ohm}$ kann an der Phasengrenze Stickstoffatmosphäre-Elektrolyt in der Schicht ein Riss entstehen. Dadurch wird der Messkreis unterbrochen. Es zeigt sich also, dass Schichten mit Netzstruktur von geringer Dicke infolge der Oberflächenspannung platzen und nicht mehr elektrochemisch ausgemessen werden können. Diese untere Grenzdicke liegt für Silberschichten auf Glas und Plexiglas in der Grössenordnung von ungefähr 50–70 Å Wägedicke.

4. Bezirk- und Löcherbildung: Bei durchsichtig dünnen Schichten auf Plexiglasträgern stellt man bei Betrachtung des in den Elektrolyten eingetauchten Teiles der Schicht unter dem Mikroskop fest, dass Stellen grösserer Lichtabsorption eingebettet sind in eine Umgebung geringerer Lichtabsorption, und zwar entspricht jene Lichtabsorption derjenigen des uneingetauchten Teils der Schicht. Mit dieser Beobachtung verbunden ist eine Farbänderung von blau in grau, teilweise bis gelb.

5. Eine kurzzeitige (1–10 Sek.) kathodische Belastung der Schicht mit $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bewirkt eine Positivierung des Schichtpotentials bis nahe an den Wert des Potentials der Standardmassivsilberelektrode. Das Potential der dünnen Schicht sinkt jedoch innerhalb 10 Min. asymptotisch wieder auf den ursprünglichen Endwert der Potentialnegativierung ab.

Bei längerer kathodischer Belastung nimmt die Schicht das Potential der Massivsilberelektrode an. Das abgeschiedene Silber bedeckt die Schichtelektrode nicht homogen. Vielmehr bilden sich einzelne mehr oder weniger grosse Kriställchen (bis 1 mm lang in 15 h Elektrolysedauer bei $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), die statistisch über die Oberfläche verteilt an der dünnen Schicht senkrecht zu dieser in die Lösung hineinwachsen.

6. Der Temperatureinfluss auf das Schichtpotential ergibt bei den dünneren Schichten noch derart unreproduzierbare Werte, dass auf ihre Wiedergabe verzichtet wird. Dagegen zeigt im Versuch 42 eine dicke, von der Trägersoberfläche abgelöste Silberfolie gleiches Verhalten bei Temperaturänderungen des Elektrolyten wie die Massivsilberelektrode und folgt der *Nernst'schen* Beziehung

$$E = E_0 + RT/F \cdot \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

Die Methodik der dünnen Schicht kann auf mannigfaltige physikalisch-chemische und chemische Probleme angewendet werden, wie Katalyse, Reaktionskinetik und vor allem Elektrodenprozesse. Umgekehrt lassen sich aus dem chemischen und besonders elektrochemischen Verhalten solcher Schichten Rückschlüsse auf Struktur, Ordnungs- und Unordnungszustand sowie auf Wechselwirkungsvorgänge zwischen den Elementarbausteinen ziehen.

Zusammenfassung.

Dünne, im Vakuum auf Spiegelglas und Plexiglas aufgedampfte Silberschichten werden auf ihre Potentialeinstellungen hin untersucht. Für die dünnsten untersuchten Schichten tritt gegenüber dem Massivmetall eine Negativierung des Potentials um 20–30 mV auf. Die Erscheinung wird auf eine Erhöhung der freien Energie durch kleine Primärteilchengrösse, Fehlbauerscheinungen, usw. zurückgeführt.

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