

Man erkennt vermittels der Transformation $t' = -t$, daß zwischen den Funktionen $Q_\nu^{(i)}$ die folgenden Beziehungen bestehen

$$\begin{aligned} Q_\nu^{(1)}(\pi - \vartheta) &= e^{-i\pi\nu} Q_\nu^{(2)}(\vartheta); \\ Q_\nu^{(2)}(\pi - \vartheta) &= e^{i\pi\nu} Q_\nu^{(1)}(\vartheta). \end{aligned} \quad (\text{A 37})$$

Hieraus folgt, daß

$$P_\nu(-\cos \vartheta) = e^{i\pi\nu} P_\nu(\cos \vartheta) - 2i \sin \nu \pi Q_\nu^{(2)}(\vartheta). \quad (\text{A 38})$$

Hierdurch wird $Q_\nu^{(2)}$ für alle ν definiert; es bleibt bei ganzen Werten $\nu = n \geq 0$ regulär [entsprechend der Integraldarstellung (A 36)], besitzt aber bei negativ ganzzahligen ν Pole.

Für $\Re(\nu) > -1$ erhält man aus (A 36) asymptotische Formeln, indem man das Integral ersetzt durch

das zweifache Integral von $e^{\pm i\theta}$ bis ∞ , und beachtet, daß für sehr große $|\nu|$ der Betrag von t in einer Richtung, in welcher der Integrationsweg verlegt werden kann, sehr steil abfällt, so daß der Beitrag nur aus der unmittelbaren Umgebung des Endpunktes herröhrt. Entwickelt man dort den Integranden, so ergibt sich für $\sin \vartheta \gg 1/\nu$

$$\begin{aligned} Q_\nu^{(1)}(\vartheta) &\sim \frac{\exp \left[-i \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \vartheta + i \frac{\pi}{4} \right]}{\sqrt{2\pi\nu} \sin \vartheta}, \\ Q_\nu^{(2)}(\vartheta) &\sim \frac{\exp \left[i \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \vartheta - i \frac{\pi}{4} \right]}{\sqrt{2\pi\nu} \sin \vartheta}, \\ P_\nu(\cos \vartheta) &\sim \sqrt{\frac{2}{\pi\nu \sin \vartheta}} \cdot \cos \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) \vartheta - \frac{\pi}{4} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A 39})$$

Kristallisierungsüberspannungen

Von WOLFGANG LORENZ

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **9a**, 716—724 [1954]; eingegangen am 8. Juni 1954)

Die Überspannungerscheinungen an Elektroden, bei denen Kristallisationsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind, werden theoretisch behandelt. Abzuscheidende Metallionen werden erst an Wachstumsstellen ins Metallgitter eingebaut. Dies ist auf zwei Wegen möglich: Entweder werden die Ionen nur an Wachstumsstellen entladen, oder sie werden an allen Stellen der Metalloberfläche entladen und gelangen als adsorbierte Atome durch Oberflächendiffusion zu den Wachstumsstellen. Für beide Fälle wird die stationäre Strom-Spannungskurve (Gleichstrompolarisation) und die Polarisationsimpedanz (Wechselstrompolarisation) angegeben. Die Ergebnisse sind experimentell prüfbar, der Vergleich zwischen Theorie und Experiment läßt gewisse Rückschlüsse auf die an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt herrschenden Verhältnisse zu.

Bei Stromfluß durch eine Elektrode ändert sich das Elektrodenpotential, die Elektrode wird polarisiert. Die Potentialänderung gegenüber dem Gleichgewichtspotential bezeichnet man als Überspannung. Wir betrachten im folgenden Metallektroden Me in Elektrolytlösungen, welche Me^{z+} als durchtrittsfähiges Ion enthalten; ferner soll Konzentrationspolarisation in Elektrolyten experimentell von vornherein ausgeschlossen sein. Bekanntlich werden dann unter sonst gleichen Bedingungen feste Metallektroden meist um Größenordnungen stärker polarisiert als flüssige Elektroden (Quecksilber, Amalgame). Man hat diesen Unterschied schon seit langem auf den mit der

Elektrolyse fester Metallektroden einhergehenden Kristallwachstums- oder -abbauprozeß zurückzuführen versucht. In dieser Hinsicht sind besonders die Arbeiten von Volmer und Mitarb.¹ zu nennen, die bis in die jüngste Zeit² grundlegend blieben.

Um die bisherigen, auf zahlreiche vereinzelte Beobachtungen gestützten Vermutungen entweder sicherzustellen oder zu widerlegen, ist es notwendig, die möglichen Kristallisationseffekte theoretisch genauer zu analysieren. Ein Vergleich zwischen der z. Tl. schon vorliegenden, z. Tl. im folgenden weiterentwickelten Theorie und neuen experimentellen Befunden weist darauf hin, daß bei einigen

¹ H. Brandes, Z. phys. Chem. **A 142**, 97 [1929]; T. Erdéy-Gruz u. M. Volmer, Z. phys. Chem. A **157**, 165 [1931]; M. Volmer, Physik. Z. URSS. **4**, 346 [1933].

^{1a} M. Volmer, Das elektrolytische Kristallwachstum, Paris 1934.

^{1b} M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Stein-kopff, Dresden 1939.

² Z. B. bei Fr. Müller, Z. Elektrochem. **43**, 812 [1937]; J. A. V. Butler, Electrocapillarity, London 1940, S. 168 f.; G. E. Gardam, Disc. Faraday Soc. **1**, 182 [1947]; H. Fischer, Z. Metallkde. **39**, 161 [1948]; J. A. V. Butler, Electrical Phenomena at Interfaces, London 1951, S. 200 f.; W. Lorenz, Z. phys. Chem. **202**, 275 [1953].



„weicherer“ Metallen, wie Pb, Cd, Zn, Ag wahrscheinlich die eigentliche Kristallisation schnell verläuft und der Durchtritt (die Ionenentladung) geschwindigkeitsbestimmend ist. Eine genauere durchgeführte Theorie gestattet auch in diesem Falle, gewisse Rückschlüsse auf die an der Metalloberfläche herrschenden Verhältnisse zu ziehen. Die experimentelle Kenntnis der meisten Metalle, insbesondere der „härteren“ Metalle wie Fe, Ni, Cr ist jedoch z. Zt. noch so unbefriedigend, daß noch nicht abzusehen ist, welcher Vorgang in jedem Einzelfall polarisationsbestimmend ist. Über die theoretischen Möglichkeiten soll die folgende Mitteilung informieren.

Jedes abzuscheidende Metallion muß letzten Endes an eine Wachstumsstelle (Halbkristallage) gebracht werden, ehe es ins Metallgitter eingebaut wird³. Dabei sind im wesentlichen zwei Transportwege möglich:

1. Die Ionenentladung findet nur an den Wachstumsstellen statt. Im Elektrolyten baut sich dann ein inhomogenes elektrisches Feld auf, welches die Ionen auf die Wachstumsstellen hinlenkt⁴. Die mit diesem Mechanismus verknüpfte ohmsche Widerstandspolarisation kommt erst bei extrem kleiner Wachstumsstellenzahl in die Größenordnung der beobachteten Metallüberspannung. Diese Schwierigkeit wird beseitigt, wenn man zwar eine Entladung nur an Wachstumsstellen annimmt, als polarisationsbestimmend aber die Durchtrittshemmung ansieht. Diese Vorstellung wurde zuerst von Volmer⁵ angedeutet, sie setzt, wie im folgenden gezeigt wird, eine sehr geringe Oberflächenbeweglichkeit voraus.

2. Die Ionen werden vorwiegend auf glatter Netzebene entladen und gelangen als adsorbierte Atome (ad-Atome) durch Oberflächendiffusion zur Wachstumsstelle. Auch diese Möglichkeit wurde schon von Volmer⁵ angegeben. Die Überspannung ist hier als Konzentrationspolarisation der metallseitigen Adsorptionsschicht aufzufassen; für sie hat sich der Name „Gittereinbaupolarisation“ eingeführt. Gerischer und Vielstich⁶ führten verschiedene experimentelle Ergebnisse an Silberelektroden auf diesen Mechanismus zurück. Im Anschluß an die Kristallwachstumstheorie von Burton und Cabrera⁷ wurde das Oberflächendiffusionsproblem von Lorenz^{8,9} für den Fall der Gleichstrompolarisation genauer diskutiert.

Im folgenden § 1 wird die unter 2. angeführte Gittereinbaupolarisation zusammenfassend behandelt und dabei auch der Gittereinbauwiderstand

bei Wechselstrom berechnet. Ferner wird die Hemmung bei Ablösung eines Atoms aus der Wachstumsstelle berücksichtigt. In § 2 wird der Mechanismus nach 1. (Entladung nur an Wachstumsstellen) besprochen. In § 3 werden die Konsequenzen der Annahme einer geschwindigkeitsbestimmenden Flächenkeimbildung erörtert. In § 4 werden die theoretischen Ergebnisse abschließend diskutiert und den bisherigen Experimenten gegenübergestellt.

§ 1. Gittereinbaupolarisation

Der der Gittereinbaupolarisation zugrunde liegende Elektrokristallisationsmechanismus kann durch folgendes Schema charakterisiert werden:

Ion auf Elektrolytseite der Doppelschicht.
 ⇄ (a) *Durchtritt*
 ad-Atom an Entladungsstelle.
 ⇄ (b) *Oberflächendiffusion*
 ad-Atom vor Wachstumsstelle.
 ⇄ (c) *Gittereinordnung im engeren Sinne*
 Gitteratom in Halbkristallage.

Reaktionsschritt (a) und (b) sind durch das Oberflächendiffusionsproblem eng miteinander verknüpft. Falls bei Schritt (a) das Gleichgewicht praktisch eingestellt bleibt, bei (b) dagegen nicht, hört die Gittereinbaupolarisation auf, eine brauchbare Näherung zu sein, da dann die Ionenentladung vorwiegend an den Wachstumsstellen selbst stattfindet. Dagegen ist der Fall, wo das Gleichgewicht (b) eingestellt bleibt, im Rahmen der folgenden Rechnungen sinnvoll (große „Wechselwirkung“ zwischen den Wachstumsstellen). Ist (b) und (c) im Gleichgewicht, so artet die Gittereinbaupolarisation in reine Durchtrittspolarisation aus. Im übrigen setzt die folgende Theorie nur voraus, daß die Zahl der durch Oberflächendiffusion an eine Wachstumsstelle gelangenden Atome groß ist gegenüber der Zahl der direkt an der Wachstumsstelle entladenen Ionen.

Wir nehmen zunächst an, daß bei Schritt (c) das Gleichgewicht eingestellt bleibt. Tatsächlich kann bei kathodischem Strom Schritt (c) stets als ungebremst betrachtet werden. Bei größerem anodischem Strom wird er dagegen geschwindigkeitsbestimmend. Wir werden das der Einfachheit halber in Abschnitt A und B noch unberücksichtigt

³ Vgl. die orientierenden Betrachtungen bei W. Lorenz, Z. Naturforsch. **7a**, 750 [1952].

⁴ M. Volmer, I. c.^{1a}; W. Lorenz, Z. phys. Chem. **202**, 275 [1953], Abschn. B.

⁵ M. Volmer, I. c.^{1b}, S. 70—74.

⁶ H. Gerischer u. W. Vielstrich, CITCE, IV.

Réunion 1952; Z. Elektrochem. **56**, 380 [1952]; H. Gerischer, Z. phys. Chem. **201**, 55 [1952].

⁷ N. Cabrera u. W. K. Burton, Disc. Faraday Soc. **5**, 40 [1949]; W. K. Burton, N. Cabrera u. F. C. Frank, Philos. Trans. A **243**, 299 [1951].

⁸ W. Lorenz, Z. Elektrochem. **57**, 382 [1953].

⁹ W. Lorenz, Naturwiss. **40**, 576 [1953].

lassen und die durch die Hemmung von Schritt (c) bedingten Korrekturen, die sich im wesentlichen nur auf die anodische Strom-Spannungs-Kurve erstrecken, erst in Abschnitt C bringen.

Wir geben jetzt eine sich an die vorangehenden Mitteilungen^{8,9} anschließende Übersicht über die benützten Formelzeichen und einige später benötigte Tatsachen und Beziehungen:

Metallseite der Doppelschicht: Index i („innen“); Elektrolytseite d. Doppelsch.: Index a („außen“);

Übergangswahrscheinlichkeiten: k [s^{-1}];

Platzwechselhäufigkeit: k_{ii} ;

Durchtrittshäufigkeiten durch die Doppelschicht: k_{ia} , k_{ai} ;

Oberflächendiffusionskoeffizient:

$$D = k_{ii} d^2 \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}\text{]} \quad (1)$$

(d = Atomabstand im Kristallgitter).

Konzentration der ad-Atome: c [Atome cm^{-2}];

im Gleichgewicht: c_0

(c_0 ist in 1. Näherung unabhängig von der Elektrolytkonzentration und vom Potential. Die Änderung der Adsorptionsverhältnisse bei Potentialänderung kann in 2. Näherung zu einer Variation von c_0 führen).

Austauschstromdichte zwischen Elektrolyt und Adsorptionsschicht im Gleichgewicht: j_A [Acm^{-2}]

$$j_A = (j_{ai})_0, \quad (2)$$

$$j_A = (j_{ia})_0 = (k_{ia})_0 c_0 z e. \quad (3)$$

Hierbei ist j_{ai} bzw. j_{ia} der kathodische bzw. anodische Teilstrom, z Wertigkeit, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Coul pro Ion = Elementarladung. Index 0 bedeutet: beim Gleichgewicht.

Polarisationsspannung: P [V];

Stromdichte: j [Acm^{-2}]

[beide positiv (negativ) bei kathodischem (anodischem) Strom].

Um im Grenzfall der reinen Durchtrittsüberspannung den Anschluß an die dort geltenden Beziehungen¹⁰ zu bekommen, sind folgende Ansätze nötig:

kathodischer Teilstrom Elektrolyt \rightleftharpoons Adsorptionsschicht

$$j_{ai} = j_A \cdot \exp [(1 - \alpha) zFP/RT]; \quad (4)$$

¹⁰ Vgl. H. Gerischer, Z. Elektrochem. **54**, 362 [1950].

¹¹ J. Frenkel, J. Phys. URSS **9**, 392 [1945]; W. K. Burton u. N. Cabrera, Disc. Faraday Soc.

anodische Durchtrittshäufigkeit

$$k_{ia} = (k_{ia})_0 \cdot \exp (-\alpha zFP/RT) \quad (5)$$

(α = anodischer Durchtrittsfaktor).

Nach dieser Übersicht gehen wir jetzt noch kurz auf das den folgenden Rechnungen zugrunde liegende *Modell* ein. Wachstumsstellen (Halbkristalllagen) befinden sich bekanntlich an Netzebenenkanten (Stufen). Längs dieser Stufen sollte die Wachstumsstellendichte sehr groß sein, da die „Fehlordnungsenergie“ zur thermischen Aufrauhung der Kanten relativ klein ist¹¹. Zur Vereinfachung des Problems wollen wir auch an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt Stufen hoher Wachstumsstellendichte, d. h., „Wachstumslinien“ annehmen. Die Oberflächendiffusion findet dann senkrecht zu den Wachstumslinien statt (x -Richtung). Der Abstand zweier Wachstumslinien sei $2x_0$.

Um jede Wachstumslinie bildet sich ein Diffusionshof. Überschneiden sich die Diffusionshöfe benachbarter Wachstumslinien, so nennen wir das „Wechselwirkung“⁹. Verschiedene Fälle von Wechselwirkung zwischen Wachstumslinien sind in Abb. 1 skizziert.

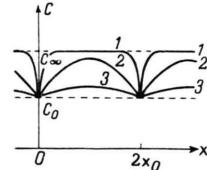


Abb. 1. Konzentrationsverlauf der ad-Atome zwischen Wachstumslinien bei verschiedener „Wechselwirkung“ (schematisch).

| Kurve | 1 | 2 | 3 |
|----------------|---|-------|------|
| Wechselwirkung | 0 | klein | groß |

Das Polarisationspotential P wird im folgenden an allen Stellen der Elektrodenoberfläche gleich groß angenommen. Die Widerstandspolarisation infolge Feldverzerrungen im Elektrolyten, die nur bei eng lokalisierte effektiver Ionenentladung eine Rolle spielen kann, läßt sich abschätzen⁴; sie ist im allgemeinen um viele Größenordnungen kleiner als die im folgenden berechnete Konzentrationspolarisation in der Adsorptionsschicht.

⁵, 33 [1949]; vgl. auch O. Knacke u. I. N. Stranski, Erg. exakt. Naturwiss. **26**, 411 [1952].

A. Gleichstrom

Die Oberflächendiffusion der ad-Atome gehorcht bei stationärem Gleichstrom der Differentialgleichung

$$j_{\text{ai}}/ze = k_{\text{ia}} c + \text{div}(-D \text{ grad } c), \quad (6)$$

die sich in unserem Fall linearer Diffusion zu

$$j_{\text{ai}}/ze = k_{\text{ia}} c - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6a)$$

vereinfacht. Wir führen die Konzentration c_∞ ein, die in unendlich großer Entfernung von einer Wachstumslinie herrschen würde:

$$j_{\text{ai}}/ze \cdot k_{\text{ia}} \equiv c_\infty. \quad (7)$$

Die Lösung von (6a) ist

$$c(x) = c_\infty + A \exp \lambda x + B \exp(-\lambda x). \quad (8)$$

Randbedingungen:

$$c(x=0) = c_0, \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=x_0} = 0. \quad (9a, b)$$

Durch die 3 Gln. (6a), (9a, b) lassen sich die 3 Konstanten A, B, λ in (8) eliminieren:

$$c(x) = c_\infty - (c_\infty - c_0) \frac{\operatorname{Co}f \lambda (x_0 - x)}{\operatorname{Co}f \lambda x_0}, \quad (10)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{k_{\text{ia}}}{D}}. \quad (10a)$$

Der Diffusionsstrom pro cm Wachstumslinie beträgt (von beiden Seiten der Wachstumslinie her)

$$\begin{aligned} Z &= +2D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \\ &= 2D(c_\infty - c_0) \lambda \operatorname{Tg} \lambda x_0. \end{aligned} \quad (11)$$

Die elektrische Stromdichte ist

$$\begin{aligned} j &= \frac{1}{2x_0} Z ze [\text{A cm}^{-2}] \\ &= \frac{D}{x_0} (c_\infty - c_0) \lambda \operatorname{Tg} \lambda x_0 ze. \end{aligned} \quad (12)$$

Weiterhin gilt für die Polarisationsspannung P (Konzentrationspolarisation)

$$P = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_\infty}{c_0}. \quad (13)$$

Nach Einsetzen von (12) erhält man

$$P = \frac{RT}{zF} \ln (1 + j/j_0), \quad (14a)$$

$$j_0 = \frac{D c_0}{dx_0} ze \sqrt{\frac{k_{\text{ia}}}{k_{\text{ii}}}} \cdot \operatorname{Tg} \left(\sqrt{\frac{k_{\text{ia}}}{k_{\text{ii}}}} \frac{x_0}{d} \right). \quad (14b)$$

Dieses Ergebnis wurde schon mitgeteilt⁹. Es ist zu beachten, daß k_{ia} und damit j_0 nach Gl. (5) Funktionen von P sind. j_0 ist daher kein echter

anodischer Grenzstrom, wie man es nach der Form von Gl. (14a) erwarten sollte. Der Ausdruck

$$\sqrt{\frac{k_{\text{ia}}}{k_{\text{ii}}}} \cdot \frac{x_0}{d} \equiv \sqrt{\frac{k_{\text{ia}}}{D}} \cdot x_0 \equiv \frac{x_0}{x_d} \quad (15)$$

(x_d = mittlerer Diffusionsweg während der Lebensdauer eines ad-Atoms zwischen kathodischem und anodischem Durchtritt) bestimmt die Wechselwirkung: Für $x_0/x_d \gtrsim 3$ ist die Wechselwirkung null; für kleinere x_0/x_d nimmt sie mit abnehmendem x_0/x_d zu.

Die Gittereinbau-Strom-Spannungs-Kurve ist durch die Gln. (14a, b) und (5) vollständig bestimmt, solange man die Hemmung des Überganges ad-Atom \rightleftharpoons Atom in Halbkristallage vernachlässigen kann. In Abschn. C wird gezeigt werden, daß die Berücksichtigung dieser Hemmung an der anodischen Stromspannungskurve noch einen Korrekturfaktor anbringt, während für kathodischen Strom Gl. (14) ungeändert bleibt.

Bei großer Wechselwirkung [$\operatorname{Tg}(x_0/x_d) \approx (x_0/x_d)$] geht die Strom-Spannungs-Kurve (14) in die für reine Durchtrittspolarisation

$$j = j_A [\exp \{(1-\alpha) zFP/RT\} - \exp \{-\alpha zFP/RT\}] \quad \text{über.}$$

B. Wechselstrom

Bei Wechselstrom ist die Differentialgleichung (6) bzw. (6a) durch einen weiteren Term zu ergänzen:

$$j_{\text{ai}}/ze = k_{\text{ia}} c - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (16)$$

Es sei

$$P = P_0 \exp(i\omega t) \quad (i = \sqrt{-1}). \quad (17)$$

Wir beschränken uns auf kleine Wechselspannungsamplitude $zFP_0/RT \ll 1$ ($P_0 \lesssim 2 \text{ mV}$). Dann gilt in guter Näherung

$$j_{\text{ai}} = j_A [1 + (1-\alpha) zFP/RT], \quad (4a)$$

$$k_{\text{ia}} = (k_{\text{ia}})_0 [1 - \alpha zFP/RT]. \quad (5a)$$

Ferner setzen wir

$$c = c_0 + c_1 \quad (c_1 \ll c_0). \quad (18)$$

Setzt man (4a), (5a) und (18) in (16) ein und berücksichtigt (3), so erhält man

$$M \exp(i\omega t) = (k_{\text{ia}})_0 c_1 + \frac{\partial c_1}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}, \quad (19)$$

$$M = P_0 j_A N_L / RT \quad (19a)$$

(N_L = Loschmidttsche Zahl). Hierbei wurde auf der linken Seite $\alpha c_1/c_0$ gegen 1 vernachlässigt. Mit dem naheliegenden Ansatz

$$c_1(x, t) = \bar{c}(x) \cdot \exp(i\omega t) \quad (20)$$

wird aus (19)

$$D \frac{d^2 \bar{c}}{dx^2} - [(k_{ia})_0 + i\omega] \bar{c} + M = 0. \quad (21)$$

Diese Differentialgleichung hat die Lösung

$$\bar{c} = \frac{M}{(k_{ia})_0 + i\omega} + A \exp(\mu x) + B \exp(-\mu x). \quad (22)$$

Analog zu (9a, b) gelten die Randbedingungen

$$\bar{c}(x=0) = 0, \quad \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=x_0} = 0. \quad (23a, b)$$

Die 3 Gln. (21), (23a, b) führen wieder zur Bestimmung der Konstanten A, B, μ . Man erhält für die Konzentration der ad-Atome

$$c(x, t) = c_0 + K \left(1 - \frac{\mathfrak{E} \mathfrak{g} \mu (x_0 - x)}{\mathfrak{E} \mathfrak{g} \mu x_0} \right) \cdot P_0 \exp(i\omega t), \quad (24)$$

$$\mu = \sqrt{\frac{(k_{ia})_0 + i\omega}{D}}, \quad K = \frac{j_A N_L}{R T \mu^2 D}. \quad (24a, b)$$

Das Vorhandensein einer Imaginärkomponente bedeutet eine Phasenverschiebung zwischen Konzentration und Polarisationsspannung. Im allgemeinen hinkt die periodische Konzentrationsänderung der Spannung nach. Dies ist ein Effekt der nicht unendlich großen Durchtrittswahrscheinlichkeit der ad-Atome.

Der Diffusionsstrom pro cm Wachstumslinie ist

$$Z = +2D \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{x=0} \\ = \frac{2M}{\mu} \mathfrak{E} \mathfrak{g} \mu x_0 \cdot \exp(i\omega t). \quad (25)$$

Der durch die Phasengrenze fließende elektrische Strom ist jetzt [im Gegensatz zu (12)]

$$j = \left[\frac{1}{2x_0} \cdot Z + \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} \frac{\partial c_1}{\partial t} dx \right] ze. \quad (26)$$

Wir teilen das Ergebnis hiervon gleich noch durch P und erhalten die reziproke Polarisationsimpedanz (Polarisationsadmittanz)

$$\frac{1}{\Re} = \frac{j_A z F}{R T} \left[\frac{\mathfrak{E} \mathfrak{g} \mu x_0}{\mu x_0} + \frac{i\omega}{\mu^2 D} \left(1 - \frac{\mathfrak{E} \mathfrak{g} \mu x_0}{\mu x_0} \right) \right] \\ [Q^{-1} \text{ cm}^{-2}]. \quad (27)$$

Für $|\mu x_0| \ll 1$ (sehr große Wechselwirkung, nicht zu hohe Frequenz) geht Gl. (27) in die rein reelle Durchtrittsadmittanz

$$1/\Re = j_A z F / R T \quad (27a)$$

¹² In Gl. (27) u. (29) ist bei x_d stets $(x_d)_0$ gemeint.

über. Im Allgemeinfall ist $1/\Re$ komplex; die Admittanz muß dann auf die Form

$$1/\Re = 1/R_p + i\omega C_p \quad (R_p, C_p \text{ reell}) \quad (28)$$

gebracht werden. R_p und C_p sind einem meßbaren Ohmschen Widerstand und einer meßbaren Kapazität in Parallelschaltung äquivalent.

Wir geben zunächst einige weitere Näherungen für kleine μx_0 an (Übergang von reiner Durchtrittsüberspannung zu Gittereinbaupolarisation bei großer Wechselwirkung).

0. Näherung: s. Gl. (27a).

1. Näherung: $\mathfrak{E} \mathfrak{g} \mu x_0 = \mu x_0 (1 - \mu^2 x_0^2/3)$.

$$\frac{1}{\Re} = \frac{j_A z F}{R T} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{x_0}{x_d} \right)^2 \right]. \quad (27b)$$

$x_0/x_d (\ll 1)$ ist der durch Gl. (15) definierte Wechselwirkungsfaktor¹². Auch hier ist die Admittanz rein reell und frequenzunabhängig.

2. Näherung: $\mathfrak{E} \mathfrak{g} \mu x_0 = \mu x_0 (1 - \mu^2 x_0^2/3 + 2\mu^4 x_0^4/15)$.

$$\frac{1}{\Re} = \frac{j_A z F}{R T} \left[\left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{x_0}{x_d} \right)^2 + \frac{2}{15} \left(\frac{x_0}{x_d} \right)^4 \right\} \right. \\ \left. + i\omega \left\{ \frac{2}{15} \left(\frac{x_0}{x_d} \right)^2 \frac{x_0^2}{D} \right\} \right]. \quad (27c)$$

Hier erscheint erstmals eine (in Parallelschaltung frequenzunabhängige) Kapazität:

$$C_p = \frac{z^2 F^2}{R T N_L} \cdot \frac{2}{15} c_0 \left(\frac{x_0}{x_d} \right)^4. \quad (27d)$$

Bei verschwindender Wechselwirkung ($x_0/x_d \gg 1$), d.h. großem μx_0 ist die Separation von Real- und Imaginärteil von Gl. (27) im Allgemeinfall komplizierter. Wir wollen uns hier auf den Fall $\omega \ll (k_{ia})_0$, d.h. auf kleine Frequenzen (nach grober Schätzung etwa $\lesssim 10$ bis 1 kHz) beschränken. Man erhält Gl. (28) mit

$$R_p = \frac{R T}{z F j_0}, \quad (29a)$$

$$j_0 = \frac{D c_0}{d x_0} \cdot z e \cdot \sqrt{\frac{(k_{ia})_0}{k_{ii}}} = j_A \cdot \frac{x_d}{x_0},$$

$$C_p = \frac{z^2 F^2}{R T N_L} \cdot c_0 \left(1 - \frac{x_d}{x_0} \right). \quad (29b)$$

Beide Komponenten sind frequenzunabhängig, in Übereinstimmung mit einer früheren Überschlagsrechnung von Gerischer¹³. Beachtenswert an der hier gebrachten modellmäßigen Durchrechnung ist die Tatsache, daß in Gl. (27) — (29) gehemmte Oberflächen-diffusion und gehemmter Durchtritt gleichzeitig berücksichtigt sind; die Parallelschaltung Gl. (28) ist also der vollständige Ausdruck für die Admittanz bei gehemmtem Durchtritt + Oberflächendiffusion.

Für sehr große Frequenzen $\omega \gg (k_{ia})_0$ wird ganz allgemein Gl. (27) rein reell:

$$1/\Re = j_A z F / R T.$$

¹³ H. Gerischer, Z. phys. Chem. **201**, 55 [1952].

Es ist fraglich, ob dieses Frequenzgebiet experimentell erreichbar ist.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes werden durch die bis jetzt unberücksichtigt gebliebene langsame Atomabtrennung aus der Halbkristallage praktisch nicht modifiziert (s. u.).

C. Berücksichtigung der gehemmten Atomabtrennung aus der Halbkristallage

Im einfachsten Kristallmodell, bei dem die Gitterbausteine als starre Kugeln aufgefaßt werden, ergibt sich die Aktivierungsenergie beim Übergang ad-Atom \rightarrow Atom in Halbkristallage gleich der Platzwechsel-Aktivierungsenergie der ad-Atome¹⁴. Bei metallischer Bindung zwischen den Gitterbausteinen dürfte diese Vorstellung eine brauchbare Näherung sein. Bei kathodischem Strom ist demnach beim Einbau eines ad-Atoms in die Halbkristallage keine über die der Oberflächendiffusion hinausgehende Hemmung zu erwarten¹⁵. Die Aktivierungsenergie bei der Atomabtrennung aus der Halbkristallage ist dagegen gleich Platzwechsel-Aktivierungsenergie + Bindungsenergiedifferenz $\Delta\varphi = \varphi_{HK} - \varphi_{ad}$; sie übertrifft die Platzwechsel-Aktivierungsenergie schätzungsweise um einen Faktor ≈ 3 . Da der Übergang Halbkristallage \rightarrow Adsorptionsschicht vom Elektrodenpotential nicht abhängt, sollte sich die Hemmung der Atomabtrennung aus der Halbkristallage als echter anodischer Grenzstrom äußern¹⁶.

Eine langsame Atomabtrennung aus der Halbkristallage hat zur Folge, daß bei größerem anodischem Strom die Konzentration der ad-Atome unmittelbar an der Wachstumslinie $c(x=0) < c_0$ wird, während sie in Abschn. A gleich c_0 angenommen worden war. $c(x=0)$ läßt sich folgendermaßen abschätzen: Im Gleichgewicht muß der Austauschstrom Adsorptionsschicht \rightarrow Halbkristallage gleich dem Austauschstrom Halbkristallage \rightarrow Adsorptionsschicht sein. Wir betrachten zunächst 1 Wachstumsstelle. Die Wahrscheinlichkeit, einen Flächenplatz vor der Wachstumsstelle mit einem ad-Atom besetzt zu finden, ist $c_0 d^2$. Es mögen f_1 Flächenplätze vorhanden sein, von denen aus die Halbkristallage in einem Platzwechsel erreichbar ist. Ferner mögen f_2 verschiedene Platzwechselrichtungen von einem Flächenplatz aus möglich sein. Dann ist der Austauschstrom pro Wachstumsstelle

$$c_0 d^2 k_{ii} (f_1/f_2) \approx c_0 D, \quad (30)$$

da $f_1/f_2 \approx 1$ ist. Ist die relative Konzentration der Halbkristallagen (= Halbkristallagen/Gesamtzahl

der Kantenatome) längs einer Wachstumslinie = h , so wird der Austauschstrom Adsorptionsschicht \rightarrow Halbkristallagen im Gleichgewicht pro cm^2

$$N_0 \approx D c_0 \cdot h / 2 x_0 d. \quad (31)$$

Wir betrachten nun anodischen Strom. Da hierbei die Konzentration der Halbkristallagen konstant bleibt (wiederholbarer Schritt!), so ist die Zahl der pro cm^2 und s im Überschuß abgelösten Atome

$$N = D [c_0 - c(x=0)] \cdot h / 2 x_0 d. \quad (32)$$

Man erhält

$$c(x=0) = c_0 \left(1 - \frac{N}{N_0}\right) \equiv c_0 \left(1 + \frac{j}{j_{Gr}}\right). \quad (33)$$

j ist die bei anodischem Strom negative Stromdichte, und

$$j_{Gr} = N_0 z e \approx \frac{D c_0}{d x_0} \frac{h}{2} z e \quad (33a)$$

der anodische Grenzstrom bei der Ablösung aus der Halbkristallage. Gl. (33) gilt, wie nochmals betont werden soll, nur bei anodischem Strom ($j < 0$).

Wir sind nun in der Lage, auch die anodische Strom-Spannungs-Kurve exakt anzugeben. Bei anodischem Strom ist die Randbedingung (9a) nicht mehr gültig. Es wird jetzt

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_\infty}{c(x=0)} \cdot \frac{c(x=0)}{c_0} \right), \\ P &= \frac{RT}{zF} \ln (1 + j/j_0) (1 + j/j_{Gr}). \end{aligned} \quad (34)$$

Damit ist der anodische Korrekturfaktor für Gl. (14a) gefunden.

Für die weitere Diskussion ist das Verhältnis j_0/j_{Gr} wichtig. Es ist

$$\begin{aligned} j_0/j_{Gr} &= \frac{2d}{hx_d} \cdot \mathfrak{T} \frac{x_0}{x_d} \\ &\approx 20 \frac{d}{x_d} \cdot \mathfrak{T} \frac{x_0}{x_d}, \end{aligned} \quad (35)$$

wenn man $h \approx 0,1$ annimmt. Man sieht, daß bei genügend großem mittlerem Diffusionsweg x_d und in verstärktem Maße bei großer Wechselwirkung ($x_0/x_d \ll 1$)

$$j_0/j_{Gr} \ll 1 \quad (35a)$$

ist. Das bedeutet, daß sich die gehemmte Atomabtrennung aus der Halbkristallage erst bei stärkerer anodischer Polarisation bemerkbar macht. Die Stromspannungskurven bei verschiedener Wechselwirkung

erwarten, daß die partielle Desolvatisierung so langsam ist, daß sie sich bemerkbar macht.

¹⁴ Vgl. O. Knacke, I. N. Stranski u. G. Wolff, Z. phys. Chem. **198**, 157 [1951].

¹⁵ Ein ad-Atom ist stärker solvatisiert als ein Atom in Halbkristallage (vgl. l. c.³). Es ist jedoch nicht zu

¹⁶ Hierauf machte mich Herr K. J. Vetter freundlicherweise aufmerksam.

sind für $\alpha = 0,5$ unter Vernachlässigung von j_0/j_{Gr} schon früher⁹ angegeben worden¹⁷. In Abb. 2 soll deshalb nur ein charakteristisches Beispiel einer Stromspannungskurve für verschiedene j_0/j_{Gr} wiedergegeben werden.

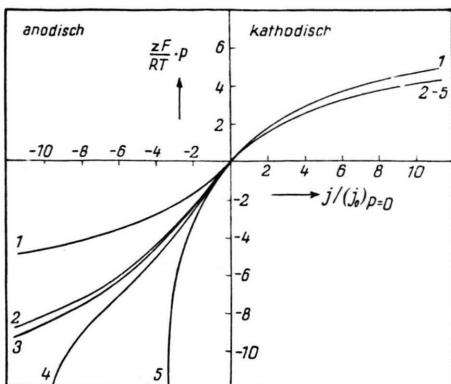


Abb. 2. Stromspannungskurven bei Gittereinbau-polarisation.

| Kurve | α | x_0/x_d | j_0/j_{Gr} |
|-------|----------|-----------|---|
| 1 | | $\ll 1$ | ≈ 0 (reine Durchtrittspolarisation) |
| 2 | $0,5$ | $= 1$ | 0 |
| 3 | | | 0,03 |
| 4 | | | 0,1 |
| 5 | | | 0,3 |

Sofern j_0/j_{Gr} nicht $\ll 1$ ist, hat die Stromspannungskurve im Nullpunkt einen merklichen Knick. Dieser an sich interessante Fall ist allerdings nur unter Umständen stark ausgeprägt, unter denen die Gittereinbau-polarisation eine schlechte Näherung des Elektrokristallisationsproblems wird (Wechselwirkung = 0, x_d klein, merkliche Entladung an den Wachstumsstellen).

Auf den Wechselstromwiderstand bei genügend kleiner Spannungsamplitude hat die langsame Atomabtrennung aus der Halbkristallage keinen Einfluß, solange (35a) gilt. Aber auch wenn (35a) nicht erfüllt ist, bleibt die Form der Polarisationsadmittanz qualitativ erhalten; es wird nur R_p in Gl. (29a) in seinem Betrag etwas geändert.

§ 2. Ionentladung an Wachstumsstellen

Wenn ein merklicher Bruchteil der Ionen an den Wachstumsstellen selbst entladen wird, so läßt sich die Stromdichte j in zwei Teilströme aufteilen:

$$j(P) = j_1(P) + j_2(P). \quad (36)$$

$j_1(P)$ bei variabler Polarisationsspannung P gibt die Stromspannungskurve für die Entladung an

den Wachstumsstellen an, $j_2(P)$ die Stromspannungskurve für die Entladung außerhalb der Wachstumsstellen (= Gittereinbaupolarisation), und $j(P)$ die beobachtbare Gesamtstromspannungskurve. Wir wollen uns hier nur für den Fall interessieren, wo die Gesamtstromspannungskurve im wesentlichen durch die Entladung an den Wachstumsstellen bestimmt ist. Man sieht leicht, daß die Bedingung hierfür

$$j_2 \ll j_1 \quad (37)$$

lautet. Wir wollen zunächst annehmen, daß die Durchtrittswahrscheinlichkeit an allen Oberflächenstellen gleich ist. Dann ist Bedingung (37) erfüllt, wenn die Konzentration der ad-Atome schon in unmittelbarer Nähe der Wachstumsstellen c_∞ beträgt:

$$k_{ia}/k_{ii} \gg 1 \quad (37a)$$

(vgl. 1. c.⁸, Abb. 1). Gl. (37a) bedeutet, daß der mittlere Diffusionsweg klein gegen die Gitterkonstante ist. Das entspricht einer extrem geringen Oberflächendiffusion. Ist die Durchtrittswahrscheinlichkeit an Wachstumsstellen größer als auf glatter Netzebene, so wird Bedingung (37a) abgeschwächt. Ist die Durchtrittswahrscheinlichkeit an Wachstumsstellen z. B. um einen Faktor 100 vergrößert, so wird (37) befriedigt, wenn $k_{ia}/k_{ii} \gtrsim 10^{-1}$ ist. Auch das entspricht noch einer sehr kleinen Oberflächendiffusion. Man wird daher allgemein sehr kleine Oberflächenbeweglichkeit als Voraussetzung für eine vorzugsweise an Wachstumsstellen stattfindende Entladung ansprechen dürfen.

Bei Durchtritt an Wachstumsstellen spielt die in § 1, C erörterte Unsymmetrie in der (chemischen) Aktivierungsenergie keine Rolle, da Anlagerung und Abtrennung aus der Halbkristallage jetzt ein elektrochemischer Prozeß ist und vom Potential abhängt. Die Stromspannungskurve $j_1(P)$ ist daher die der gewöhnlichen Durchtrittspolarisation, zu der sich noch die (bei großer Wachstumsstellendichte sehr kleine) Ohmsche Wachstumsstellen-Widerstandspolarisation⁴ (WWP) addiert (meßbare Polarisation = $P(j_1) + \text{WWP}$ im Elektrolyten).

Bei Wechselstrom muß auch bei einer vorzugsweise an Wachstumsstellen stattfindenden Entladung die Adsorptionssschicht in jeder Periode mit umgeladen werden. Sofern $\omega \ll (k_{ia})_{\text{Fläche}}$ ist, ist daher die Polarisationsadmittanz durch eine Parallelschaltung nach Gl. (28) gegeben, wobei

daß der anodische Grenzstrom der Atomabtrennung aus den Wachstumsstellen die anodische Stromspannungskurve von Anfang an bestimmt.

¹⁷ Es sei erwähnt, daß im Falle verschwindender Wechselwirkung zwischen allen Wachstumsstellen (radiale Diffusion, Kurve 2 in Anm. 9) $j_0 > j_{Gr}$ ist, so

$$R_p = \frac{RT}{zFj_A} \quad (38a)$$

(j_A = Austauschstromdichte Elektrolyt \rightleftharpoons Wachstumsstellen) und

$$C_p = \frac{z^2 F^2 c_0}{RT N_L} \quad (38b)$$

ist. Das Wechselstromverhalten gleicht also dem bei Gittereinbau bei verschwindender Wechselwirkung, während die Stromspannungskurve der bei Gittereinbau mit großer Wechselwirkung entspricht.

§ 3. Keimbildung

In den §§ 1 und 2 war angenommen worden, daß der Transport eines einzelnen Ions von der Elektrolytseite der Doppelschicht bis zur Wachstumsstelle geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Wachstumsstellen befinden sich an den Rändern unvollständiger Netzebenen. Im Verlauf des Wachstums breiten diese sich über die gesamte Kristallfläche aus. Bei einem idealen Kristall sollten damit die Wachstumsstellen verschwinden. Zum Weiterwachsen des Kristalls ist dann eine zweidimensionale Keimbildung (Netzebenenkeimbildung) nötig, die aus theoretischen Gründen bei kleiner Polarisation eine sehr große Aktivierungsenergie erfordert und deshalb geschwindigkeitsbestimmend sein müßte. Die zugehörige kathodische Stromspannungskurve hat, da die Keimbildung eine multimolekulare Reaktion ist, die in Abb. 3 skizzierte Gestalt: bei

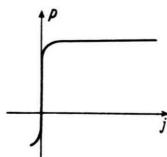


Abb. 3. Stromspannungskurve bei geschwindigkeitsbestimmender Keimbildung (schematisch).

steigender Polarisation zunächst verschwindend kleiner Strom, darauf plötzliches Anwachsen des Stromes. Auf anodischer Seite sollte die Schwelle kleiner sein, da die Anlösung intakter Netzebenen vom Rande her leichter erfolgt. Eine Stromspannungskurve wie in Abb. 3 wurde qualitativ in Fällen, wo eine dreidimensionale Keimbildung polarisationsbestimmend ist, tatsächlich beobachtet¹⁸.

Bei realen Kristalloberflächen brauchen die Wachstumsstellen im Verlauf des Wachstumsprozesses jedoch nicht zu verschwinden. Störstellen nach Art der Schraubenversetzungen¹⁹ oder Hohl-

kanten²⁰ sorgen für eine Permanenz wachstumsfähiger Netzebenenränder. Eine Flächenkeimbildung ist so unnötig. Das Kristallwachstum aus der Dampfphase scheint in den meisten Fällen ohne Keimbildung zu verlaufen. Ähnliches darf man beim elektrolytischen Kristallwachstum erwarten. Geschwindigkeitsbestimmend können dann nur die in § 1 und 2 behandelten Wachstumsprozesse sein.

§ 4. Diskussion und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Die in dieser Arbeit gemachten Ansätze erscheinen uns als die einfachsten, die zu einer exakten Lösung des Elektrokristallisationsproblems führen. Wir glauben, daß die abgeleiteten Ergebnisse qualitativ auch in komplizierteren Fällen erhalten bleiben, nämlich: a) daß eine Entladung vorzugsweise an Wachstumsstellen eine sehr kleine Oberflächendiffusion zur Voraussetzung hat; b) daß bei Gittereinbaupolarisation mit kleiner Wechselwirkung Andeutungen eines anodischen Grenzstromes vorhanden sein müssen; c) daß die kinetische Polarisationsimpedanz (bei nicht zu hohen Frequenzen) entweder rein reell oder als Parallelschaltung eines \sim frequenzkonstanten Ohmschen Widerstandes und einer von der „Wechselwirkung“ abhängigen, ebenfalls \sim frequenzkonstanten Kapazität darstellbar ist. Die Gültigkeitsgrenze der Theorie dürfte u. a. etwa dort liegen, wo ausgesprochene Deckschichteffekte eine Rolle zu spielen beginnen.

Auf einen bisher noch nicht diskutierten Punkt müssen wir noch genauer eingehen: In § 1 war x_0 und damit die Zahl der Wachstumslien konstant angenommen worden. Man kann sich vorstellen, daß besonders bei größerem anodischem Strom die Wachstumsstellenzahl (infolge Anlösung intakter Netzebenen) zunimmt. Der charakteristischste Gittereinbaueffekt, der anodische Grenzstrom, könnte damit praktisch verschwinden. Wenn nun bei anodischer Polarisation tatsächlich eine Wachstumsstellenvermehrung eintritt, so müßte sich das (vorausgesetzt, daß Gittereinbau mit genügend kleiner Wechselwirkung oder Entladung nur an Wachstumsstellen geschwindigkeitsbestimmend ist) experimentell beim Wechsel kathodischer — anodischer — kathodischer Strom in einer merklichen

¹⁸ T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. phys. Chem. A **157**, 182 [1931]; T. Erdey-Gruz u. H. Wick, Z. phys. Chem. A **162**, 63 [1932]; G. Tohmfor u. M. Volmer, Ann. Phys., Lpz. **33**, 124 [1938].

¹⁹ W. K. Burton, N. Cabrera u. F. C. Frank, Nature, Lond. **163**, 398 [1949].

²⁰ I. N. Stranski, Naturwiss. **37**, 289 [1950].

Abnahme der zweiten kathodischen Überspannung bemerkbar machen. Der mögliche Effekt einer Inkonstanz der Wachstumslinienzahl läßt sich andererseits experimentell von vornherein weitgehend ausschließen, wenn man die Versuchsdauer so kurz bemäßt, daß nur ein kleiner Bruchteil einer Netzebene abgelöst oder angelagert wird. Eine Netzebene entspricht etwa 10^{-4} Coul/cm²; eine oszillographische Aufnahme der Stromspannungskurve mittels kurzer Stromimpulse ist mit Bruchteilen dieser Elektrizitätsmenge bis weit über ± 100 mV hinaus möglich²¹. Bei Wechselstrom mit kleiner Amplitude wird während einer Periode ohnehin meist nur ein Bruchteil einer Netzebene umgebaut, so daß hier besondere Vorsicht überflüssig ist.

Überspannungsmessungen unter Beachtung der eben erörterten Vorsichtsmaßregeln sind z. B. am System Cd/Cd⁺⁺ + K₂SO₄ ausgeführt worden²². Form und Konzentrationsabhängigkeit²³ der beobachteten Stromspannungskurve lassen folgende Deutungen zu:
 a) Gittereinbaupolarisation mit großer Wechselwirkung (= reine Durchtrittspolarisation, $x_0/x_d \ll 1$), $\alpha = 0,5$.
 b) Gittereinbaupolarisation mit verschwindender Wechselwirkung der Wachstumslinien, $\alpha \approx 1$, $j_{Gr} \gg j_0$.
 c) Durchtrittspolarisation an Wachstumsstellen. Die wahrscheinlichste Deutung ist a); sie würde besagen, daß an kristallinem Cd die Austauschstromdichte j_A um einen Faktor $\sim 10^4$ kleiner ist als unter entspre-

chenden Bedingungen an flüssiger Cd-Oberfläche (Cd-Amalgam). Gegen b) und c) spricht die gute Reproduzierbarkeit auch nach längerer Stromdauer, bei der viele Atomschichten umgesetzt werden. Weitere Ergebnisse werden an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Wechselstrommessungen im Frequenzbereich 10 kHz bis 100 Hz wurden gemeinsam mit Gerischer an Ag/Ag⁺ + NaClO₄ und Cd/Cd⁺⁺ + Na₂SO₄ vorgenommen²⁴. Ein durch eine Elektrode fließender Wechselstrom besteht bekanntlich aus 2 Teilströmen: dem Durchtrittstrom, der mit einem Ladungsübergang zwischen Metall und Elektrolyt verknüpft ist, und dem Ladestrom zur Umladung der Doppelschicht. Die kinetische Polarisationsadmittanz Gl. (28) ist dem zuerst genannten Teilstrom zugeordnet. Meßbar ist die gesamte Phasengrenzadmittanz, von der also vor der eigentlichen Auswertung die Doppelschichtadmittanz abzuziehen ist. In dieser Abtrennung liegt die Hauptschwierigkeit der Wechselstrommethode bei Elektroden, die wie Cd und Ag eine stärker frequenzabhängige und verlustbehaftete Doppelschichtkapazität haben. Die bisherigen Ergebnisse lassen auf eine \sim frequenzunabhängige Ohmsche Komponente der Polarisationsadmittanz schließen, während eine eventuelle kapazitive Komponente in der Fehlergrenze der extrapolierten Doppelschicht-Parallelkapazität untergeht. C_p in Gl. (28) ist danach bei Cd und Ag < 5 bis $10 \mu F/cm^2$.

Ein Teil dieser Arbeit entstand anlässlich eines Studienaufenthaltes am Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, den Herr Prof. Dr. Bonhoeffer in dankenswerter Weise ermöglicht hat.

²¹ Die Stromimpulse können wegen der Anklingdauer der Polarisationsspannung (Doppelschichtaufladung) nicht beliebig kurz gewählt werden.

²² W. Lorenz, Naturwiss. **40**, 578 [1953].

²³ Stromspannungskurve u. Polarisationsadmittanz sind über j_A , $(k_{ia})_0$ und $(x_d)_0$ abhängig von der Elektrolytkonzentration.

²⁴ Noch nicht veröffentlicht.

Die Stabilität supraleitender Bereiche

Von H. KOPPE

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **9a**, 724—726 [1954]; eingegangen am 16. Juli 1954)

Es wird nachgewiesen, daß ein ganz im Inneren eines Supraleiters liegender zylindrischer supraleitender Bereich thermodynamisch nicht stabil ist.

I.

Aus der thermodynamischen Theorie der Supraleitung kann gefolgert werden, daß ein zylindrischer Supraleiter im longitudinalen Magnetfeld nur eine bestimmte Maximalfeldstärke H_k aushalten kann, bei deren Überschreitung die Supraleitung zusammenbricht, und der Übergang in den normalleitenden Zustand erfolgt. Diese kritische Feldstärke hängt vom Radius des Zylinders ab, und nimmt mit abnehmendem Radius zu¹.

Man sollte deshalb erwarten, daß beim Überschreiten der kritischen Feldstärke der Supraleiter von der Oberfläche weg in den Supraleiter hineingedrückt wird, und der supraleitende Kern auf einen Zylinder zusammenschrumpft, dessen Radius sich so bestimmt, daß nunmehr das Magnetfeld wieder dem kritischen Wert entspricht. In Wirklichkeit geschieht das nicht, sondern die Su-

¹ Vgl. Max v. Laue, Theorie der Supraleitung, Berlin 1949.