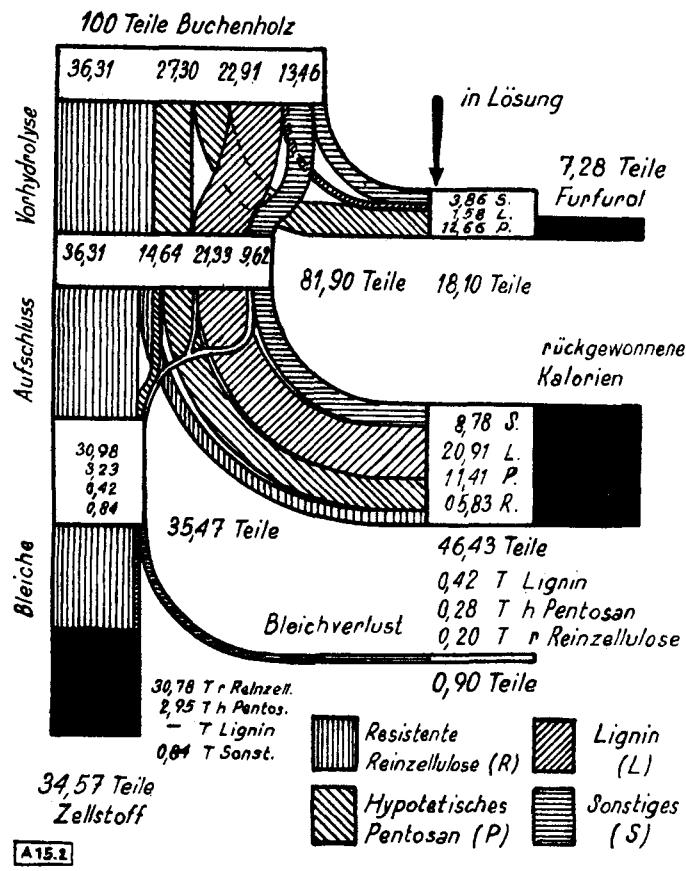


Verwertung von Einjahrespflanzen aller Art sein, die sich nach dem Sulfitverfahren schlecht, nach dem Sulfatverfahren leicht



Mengenverteilung bei der Herstellung von pentosan-armem Zellstoff aus Rotbuchenholz.

aufschließen lassen, aber nach letztgenanntem ohne Vorhydrolyse nur pentosan-reiche, für die Kunstfaserherstellung unbrauchbare Zellstoffe liefern.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann betont werden, daß in dem kombinierten Verfahren: saure Vorhydrolyse, gefolgt von alkalischem Aufschluß, eine vollkommenere Ausnutzung der Bestandteile pentosan-reicher Pflanzenstoffe verwirklicht wird, als sie entweder nach dem Sulfit- oder Sulfatverfahren allein erreichbar ist. Es sind weitere Versuche im Gange, um zu prüfen, ob sich nicht Bedingungen finden lassen, die eine noch weitergehende spezifische Entfernung der Pentosane bei größerer Schonung der resistenten Reincellulose ermöglichen²⁷⁾. Das Verfahren sollte sich ohne weiteres in jede nach einem alkalischen Aufschlußverfahren arbeitende Fabrik einbauen lassen. Es handelt sich lediglich um die Erstellung von Hydrolysiergefäßen und einer Destillationsanlage zur Gewinnung von Furfurol. Dieser Aldehyd ist in der chemischen Großindustrie auf vielseitigste Weise verwendbar: als Lösungsmittel für Celluloseacetat und -nitrat, zur Gewinnung plastischer Massen und Lacke, als Vulkanisationsbeschleuniger, zum Konservieren von Fetten, Ölen, Wachsen u. a. m. Obgleich noch keine Großversuche durchgeführt wurden, ist auf Grund der ausgezeichneten chemischen Daten der erhaltenen Zellstoffe, besonders ihrer Pentosan-Armut und ihres hohen α -Cellulose-Gehaltes, gestützt durch ihre Umwandlung in Viskose im Laboratorium, anzunehmen, daß sie sich anstandslos nach dem Viskoseverfahren zur Kunstseide und Zellwolle verarbeiten lassen. Dieses Ziel läßt sich bisher beim Sulfatverfahren kaum und dann nur ohne die Nebengewinnung von Furfurol und nach dem Sulfitverfahren wohl, aber ohne die quantitative Verwertung der Ligninsulfonsäure und bei geringerer Ausnutzung der hydrolysierbaren Polysaccharide erreichen.

²⁷⁾ Vgl. G. Jayme u. P. Sarten, D.R.P. 744868 v. 22. 3. 40 u. a.; G. Jayme, diese Ztschr. 55, 323 [1942]; s. a. Fußnote 3.

Analytisch-technische Untersuchungen

Über das Verhalten edler und unedler Metallionen an Metalloberflächen, sowie deren Absolut-Bestimmung mit Hilfe radioaktiver Indikatoren

Von Dr. W. HERR, K.W.I. für Chemie, Tübingen/Württemberg

Taucht man in die Ionenlösung eines Metalls ein unedleres Metallblech ein, so findet im allg. ein elektrochemischer Abscheidungsvorgang statt. Wir stellen uns vor, daß zunächst durch einfachen Elektronen-Austausch einige Atome des Metallblechs gelöst und dafür Ionen des edleren Metalls entladen werden. Die abgeschiedenen Spuren des edleren Metalls auf dem unedlen Metall ergeben, da metallische Leitung vorliegt, kurzgeschlossene galvanische Elemente, d. h. Lokalelemente, die nun ihrerseits durch Elektrolyse zu einer weiteren Abscheidung der edleren Ionen führen. Es kommt zur elektrochemischen Abscheidung vieler, allerdings poröser Atomschichten.

Untersuchungen mit radioaktiven Indikatoren haben nun gezeigt, daß dieser Abscheidungsvorgang auch für ein System Metall/Lösung seiner eigenen Ionen gilt.

Eine Elektrolyse durch Lokalelemente zwischen Atomen und Ionen ein und desselben Metalls ist aber nur möglich, wenn sich auf der Grenzfläche des Metalls verschiedene reaktionsfähige Stellen befinden, die sich als Lokalelemente betätigen können. Diese Lokalelemente entstehen durch verschiedene Löslichkeit einzelner Metallstellen der sonst einheitlichen und reinen Metalloberfläche. Wir bezeichnen sie naheliegenderweise als physikalisch bedingte, oder Löslichkeits-Lokalelemente, zur Unterscheidung von den gewöhnlichen, chemisch bedingten Lokalelementen, die ihre Wirksamkeit dem Aneinandergrenzen von zwei chemisch verschiedenen Metallen verdanken.

Betrachten wir weiter das System Metall-Lösung edlerer Ionen. Die elektrochemischen Untersuchungen von Erbacher haben zu einer interessanten Beobachtung geführt. Unter ge-

wissen Versuchsbedingungen findet noch ein neuer Abscheidungsvorgang statt, ohne die Mitwirkung der Lokalelemente. Wir haben es hier mit einem Austausch an Ort und Stelle zu tun. Dieser Vorgang führt zu einer maximal einatomaren Bedeckung des unedleren Metallblechs mit edleren Metallatomen. Die abgeschiedenen Metallmengen sind äußerst gering und vollkommen unsichtbar. Auf 1 cm² Metalloberfläche wird ungefähr 1 Millionstel Gramm Metall abgeschieden. Die Leistungsfähigkeit der Indikator-Methode ermöglicht eine genaue und schnelle Analyse dieser kleinen Metallmengen.

Die Versuchstechnik ist relativ einfach. Zu einer bekannten Menge der abzuscheidenden Ionen wird die radioaktive, praktisch gewichtslose isotope Atomart zugegeben und das Metallblech eingetaucht. Nach der Abscheidung wird die durch die Strahlung erzeugte Ionisation gemessen und dann errechnet, zu welchem Hundertsatz sich die radioaktive Atomart zwischen Lösung und Blech verteilt hat. Im selben Verhältnis muß auch die ursprünglich vorhandene Ionenmenge verteilt sein. Voraussetzung für die Durchführung der Versuche in sehr kleinen Konzentrationsgebieten, das sei hier nochmals betont, ist das gewichtslose Vorliegen des radioaktiven Indikators.

Was geschieht nun bei der elektrochemischen Abscheidung? Wird ein Metallblech in ein Lösungsmittel eingetaucht, liegen neben den edleren Ionen in der Lösung bereits abgelöste Ionen des Metallblechs vor. Es wird sich ein kinetisches Gleichgewicht zwischen Atomen des kompakten Metalls und dessen Ionen in der Lösung einstellen, d. h. es werden dauernd Atome des Metalls in Lösung gehen und dafür dessen Ionen entladen werden. Für

jedes entladene Ion geht stets ein Atom in Lösung. Nun befinden sich jedoch auch die edleren Ionen in der Lösung, die neben den Ionen des kompakten Metalls bevorzugt entladen werden. In der Metalloberfläche wird das Vorhandensein einer gewissen Anzahl edlerer Atome erzwungen werden.

Wenn es nun nicht zur Auswirkung der Lokalelemente und damit zur sichtbaren elektrochemischen Abscheidung kommt, so verdient der Vorgang der Auflösung der abgeschiedenen edleren Metallatome in dem betreffenden Lösungsmittel besondere Beachtung. Man erkennt, daß für die Art der Abscheidung in erster Linie der Rücklösungsvorgang der bereits abgeschiedenen Metallatome bestimmt ist. Diese Rücklösung kann durch mehrere Faktoren beeinflußt werden, so durch die Reaktionsfähigkeit des abscheidenden Metalls und durch die Temperatur. Zum anderen durch die jeweilige Konzentration der edleren Kationen sowie deren Entladungsgeschwindigkeit. Diese Entladungsgeschwindigkeit der edleren Ionen ist aber in hohem Maße von der Nachlieferung der Kationen (Ersatz für bereits abgeschiedene) abhängig.

Durch die Wahl eines geeigneten Metall-Anionen-Komplexes, aus dem die Kationen unter Verzögerung erst nachgeliefert werden müssen, kann die Entladungsgeschwindigkeit der edleren Ionen sehr stark herabgesetzt sein.

Diese Umstände können nun bewirken, daß die Lösungsgeschwindigkeit der edleren Atome größer ist als die Entladungsgeschwindigkeit bei der Elektrolyse durch die Lokalelemente. Es kommt nur zu einem direkten Austausch der unedlen Oberflächenatome und der edleren Ionen an Ort und Stelle. Ist die maximale Bedeckung mit edleren Atomen erreicht, so darf man im Effekt von einem Schutzfilm sprechen. Die erste Schicht von edleren Atomen haftet wohl wegen der anders gearteten Bindungs Kräfte besonders fest an der Metalloberfläche und wird auch von der Rücklösung nicht so stark betroffen wie etwa Atome, die bereits durch Lokalelemente abgeschieden sind.

Abscheid. System	Edleres Metall		Unedles Metall		Abg. Menge	
	liegt vor als:	Eig.-Pot. Volt	in 1,5 cm ³ Lösungsmittel ablösbar. Menge	Eig.-Pot. Volt		
Po auf Pt in 0,1 n HCl	Po ²⁺	+ 0,75	0,12 mg	< + 0,69	> 0,06	einatomar
Po auf H-Pt in 0,1 n HCl	Po ²⁺	+ 0,75	0,12 mg	— 0,06	0,81	viel

Tabelle 1.

In Tab. 1 sei als Beispiel die Abscheidung von Polonium auf mit Wasserstoff beladenem Platin angeführt. Auch im Fall der Abscheidung von Po auf Pt ohne Zuführung von H₂ liegt in der Lösung ein geringer Wasserstoff-Druck vor, der von der Wasserzerersetzung durch die α -Strahlung des Poloniums herröhrt. Das abscheidende Metall ist also stets Wasserstoff großer Reaktionsfähigkeit. Das gelöste edlere Metall Po — Po ist edler als Silber — liegt als Kation vor. Im ersten Fall ist die Zahl der in der Zeiteinheit austauschfähigen Atome bei dem äußerst geringen H₂-Druck sehr klein. Die Abscheidung ist einatomar. Im zweiten Fall ist die Austauschfähigkeit des H₂-Metalls sehr viel größer. Es findet Lokalelementwirkung statt und es kommt zur Abscheidung sichtbarer Po-Mengen. Der einzige Unterschied bei den Systemen besteht in der Zahl der, in der Zeiteinheit, in Lösung gehenden unedleren Atome.

Dieses Beispiel bezieht sich auf ein Metall, das edel und weit rechts in der Spannungsreihe steht. Nach neuesten Versuchen von uns, gelten diese Überlegungen jedoch auch für noch weit reaktionsfähiger Metalle. So wird auf Eisen, das in eine etwas Cu-Tartrat enthaltende Seignettesalz-Lösung bestimmter Konzentration eintaucht, eine einatomare Schutzschicht von Cu-Atomen abgeschieden. Das Eisen-Blech bleibt wochenlang blank und zeigt weder Kupfer-Abscheidung noch Korrosion, während ein Eisen-Blech in derselben Tartrat-Lösung, ohne die Cu-Ionen, in kurzer Zeit zerfressen ist.

Im Abscheidungsgleichgewicht hängt die Anzahl der auf der Metalloberfläche vorhandenen Atome in der Hauptsache von der ursprünglich gelösten Menge des edleren Metalls ab. Maximale Belegung ist erreicht, wenn für alle in Lösung gehenden Metallatome praktisch ausschließlich edlere Ionen und keine Ionen des kompakten Metalls entladen werden.

Der Abscheidungsvorgang läßt sich durch eine einfache Gleichung wiedergeben, wenn wir die Entladung edlerer Ionen auf einer Metallfläche als chemische Umsetzung, die zum Gleichgewicht führt, auffassen. Im Gleichgewicht ist:

$$x \cdot (y_0 - y) = k \cdot y$$

x = in Lösung gebliebene
 y = abgeschiedene
 y_0 = maximal abgeschiedene } Menge der edleren Ionen
 k = Konstante

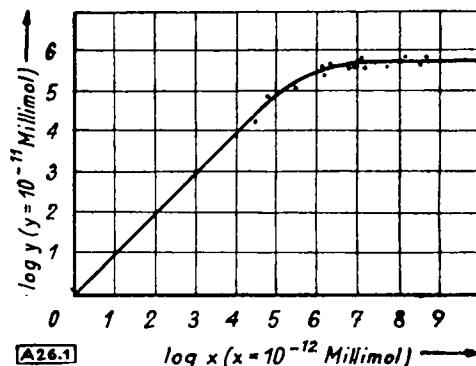


Bild 1

Entladung edlerer Ionen auf einer Metallfläche.
Abscheidung von Bi auf Ni in 12%iger HCl.

Experimentell ließ sich die Gleichung recht gut bestätigen. Wir dürfen den Austausch an Ort und Stelle annehmen. Daß er wirklich gleichmäßig über die ganze Metallfläche erfolgt, läßt sich durch Radiographien bzw. Abdecken der Ecken und Kanten leicht beweisen.

Das Erreichen der maximalen Belegung mit Atomen gestattet nun, in sicherer Weise die absolute Oberfläche des Trägermetalls zu bestimmen. Zur Berechnung brauchen wir den Radius des einzelnen abgeschiedenen Atoms, die Anzahl der abgeschiedenen Atome und die ausgemessene Metallfläche. Hinsichtlich der Belegung nehmen wir dichteste Kugelpackung an. Diese Bestimmungen wurden an mehreren Systemen durchgeführt, wobei die Oberfläche einheitlich mechanisch vorbehandelt wurde, u. zw. entweder geschmierigt oder poliert. Als Ergebnis sei kurz gesagt, daß sich die Metalloberflächen ausgemessen zu poliert zu geschmierigt wie 1:1,7:2,5 verhalten u. zw. ist bei den geschmierigten Metallen die Oberflächengröße praktisch unabhängig von der Korngröße des Schmirgelpapiers.

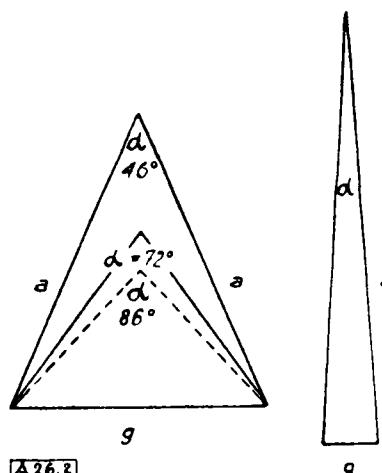


Bild 2

Vergleich der Oberflächen von polierten und geschmierigten Metallblechen

Anschließend zeigt Bild 2, in welchem Verhältnis ausgemessene, polierte und geschmierigte Metalloberflächen stehen. Schematisch entspricht die Oberfläche der Pyramide von der Grundfläche g (g = ausgemessene Oberfläche) der wirklichen (atomaren) Oberflächengröße eines polierten ($\alpha = 72^\circ$) bzw. geschmierigten ($\alpha = 46^\circ$) Metallblechs. Die rechte Pyramide zeigt so die Oberfläche eines platinierter Platin-Blechs (verkl. Maßstab).

Betrachten wir jetzt ein System Metall/Lösung unedlerer Ionen. Das Problem der Ionen-Adsorption an Metalloberflächen ist bis jetzt, wohl allein wegen der experimentellen Schwierigkeiten, nur wenig bearbeitet worden. Die gewöhnlichen ana-

lytischen Methoden können die kleinen gewichtsmäßigen Änderungen am Gehalt der Lösung nicht erfassen, da der Prozentsatz der aus der Lösung adsorbierten Ionenmenge, selbst im Gebiet eintretender Sättigung sehr klein ist. Die Adsorptions-Untersuchungen an leicht auszumessenden Metalloberflächen bieten gegenüber den oft untersuchten Adsorbentien Kohle, Kaolin, Eisenhydroxyd usw. den Vorteil der bekannten, reproduzierbaren Oberflächengröße.

Wie wir sehen, läßt sich durch elektrochemischen Austausch zwischen Metallatomen und edleren Ionen die Größe der absoluten Metalloberfläche angeben. Mit dieser Kenntnis ist es nun möglich, Absolutwerte der Ionen-Adsorption zu gewinnen, und über den Mechanismus der äquivalenten Adsorption Aussagen zu machen.

Am eingehendsten wurde von uns die Adsorption von Blei-Ionen aus sauren Lösungen verschiedener Konzentration untersucht. Als Indicator für das Blei wurde seine radioaktive Atomart, das Th B verwendet.

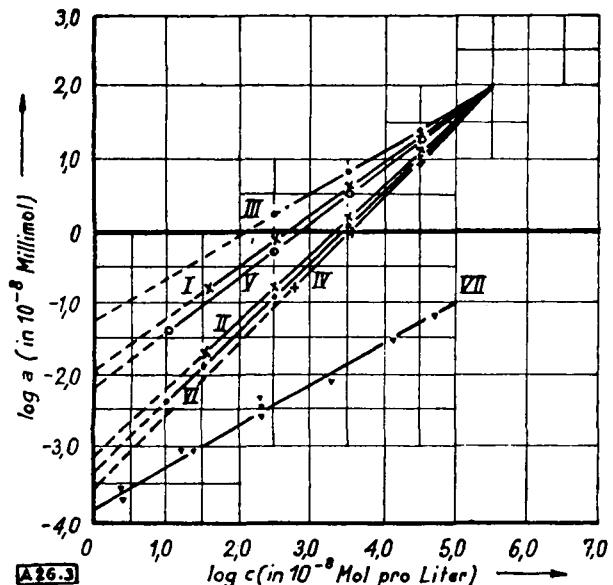


Bild 3

Adsorption von Blei-Ionen aus sauren Lösungen verschiedener Konzentration

- I Pb auf Ag in 0,1 n HCl bei 20°
- II Pb auf Ag in 0,1 n HCl bei 79°
- III Pb auf Ni in 0,1 n HCl bei 79°
- IV Pb auf Ag in 12%iger HCl im H₂-Strom bei 20°
- V Bi auf Ag in 0,1 n HNO₃ bei 20°
- VI Pb auf Ag in 0,1 n HNO₃ bei 20°
- VII Pb auf Hg in 0,1 n HNO₃ bei 20°

Bild 3 zeigt eine Schar von Adsorptions-Isothermen, die alle einem Treppunkt zustreben. Auf der Abszisse ist der log der Konzentration c (in Mol/l) angegeben, auf der Ordinate der log der adsorbierten Menge a (in Millimol) u. zw. auf 1 cm² absolute Oberfläche umgerechnet. Alle die logarithmischen Kurven der hier untersuchten Systeme zeigen über 4 Zehnerpotenzen der Konzentration eine Gerade. Es gilt die empirische Adsorptions-Isotherme

$$a = \alpha c^n$$

a = adsorbierte Menge. c = Gleichgewichtskonzentration
 α und n = Konstanten

Diese Formel wird im allg. als Näherungsgleichung angesehen.

Den Konstanten α und $\frac{1}{n}$ konnte bisher keine exakte physikalische Bedeutung zugelegt werden.

Der Versuch, die theoretisch begründete Langmuir-Gleichung anzuwenden, brachte aus uns noch unbekannten Gründen kein befriedigendes Ergebnis. Wahrscheinlich ist eine gegenseitige Störung der adsorbierten Ionen anzunehmen. Bei neueren Adsorptions-Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln wie Methanol und Pyridin haben wir dagegen eine relativ gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit der Langmuir-Theorie gefunden.

Die Kurven von Bild 3 haben verschiedene Neigung. Vergleichen wir die Kurven I und II, die die Adsorption von Blei-Ionen auf Silber bei verschiedener Temperatur wiedergeben. Die Temperaturerhöhung auf 79° hat eine starke Herabsetzung der Ad-

sorption zur Folge. Der Neigungswinkel der Kurve II nähert sich 45°, d. h. der Exponent $\frac{1}{n}$ hat beinahe den Wert 1, bei dem, unabhängig von der Konzentration, immer derselbe Prozentsatz adsorbiert wird.

Kurve III zeigt die Ergebnisse der Adsorption von Blei an dem weniger edlen Metall Nickel. Die Temperatur ist bereits erhöht, trotzdem ist die Adsorption bedeutend stärker als bei gewöhnlicher Temperatur beim Silber. Die Natur des adsorbierenden Metalls besitzt also einen maßgebenden Einfluß auf die Adsorptionswerte, der sich naturgemäß im Gebiet geringer Konzentration, wo die adsorbierende Oberfläche nur zum kleinen Teil besetzt ist, am deutlichsten ausprägt.

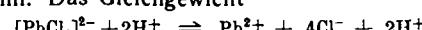
Noch einiges über die Art der Adsorption. In den Systemen I, II und III, also in O, 1 n HCl, besitzen die Blei-Kationen bzw. die Blei-Anionen die Konzentration 0,1 bzw. 0,9. Das heißt, wir haben gegenüber den Pb²⁺ Kationen stets die neunfache Menge [PbCl₄]²⁻-Anionen und eine ungefähr 300fache Menge an H⁺ bzw. Cl⁻-Ionen in der Lösung vorliegen.

Kurve IV zeigt die Adsorption von Blei an Silber in 12%iger HCl. Die Lösung enthält hier eine, gegenüber den Systemen I, II und III, noch viel größere, etwa 35fache Menge an H⁺-Ionen, die zugleich praktisch die einzigen Kationen darstellen. Das gesamte gelöste Blei liegt fast vollständig als Komplex [PbCl₄]²⁻ vor. Kurve IV zeigt, daß die Adsorption des Bleis trotz der Erhöhung der H⁺-Ionen-Konzentration geringer geworden ist als bei den Kurven I, II und III. Bei diesen 3 Kurven kann also die abgeschiedene Blei-Menge nicht von einer primären Adsorption der H⁺-Ionen herrühren, die [PbCl₄]²⁻-Anionen mitgenommen haben. Kurve IV hat einen Neigungswinkel von 45°, d. h. unabhängig von der Konzentration wird immer derselbe Hundertsatz Blei adsorbiert. Hier folgern wir, daß primär die H⁺-Ionen adsorbiert werden, die ja immer in derselben Konzentration vorliegen. Diese nehmen sekundär die entsprechende Menge Cl⁻-Ionen mit, und durch Austausch auch einen stets gleichen Hundertsatz von [PbCl₄]²⁻-Anionen, entsprechend dem Anteil, der durch Diffusion an die Grenzfläche gelangt.

Wenden wir uns noch Kurve V, VI und VII zu. Kurve V zeigt die Adsorption von Wismut-Ionen an Silber und Kurve VI die Adsorption von Blei-Ionen an Silber. Beide Adsorptions-Isothermen wurden in 0,1 n HNO₃ aufgenommen. Das dreiwertige Bi-Ion besitzt ein viel stärkeres Adsorptionsvermögen gegenüber dem zweiwertigen Pb-Ion. Ein Vergleich der Kurve VI mit Kurve I läßt den überaus deutlichen Einfluß des betreffenden Lösungsmittels erkennen.

Vorläufig nur schwer zu deuten ist das Verhalten der Kurve VII, wo die Adsorption von Blei-Ionen an einer definierten Quecksilber-Oberfläche gezeigt wird. Der extrem geringe Adsorptionswert dürfte mit der kleinen Oberflächenenergie des Quecksilbers, gegenüber den Oberflächen fester Metalle, im Zusammenhang zu bringen sein. Dafür spricht auch die Tatsache, daß wir, bei sonst gleichen Adsorptionssystemen, in Einklang mit den entsprechenden Werten der Oberflächenenergien an Gold eine stärkere Adsorption als an Silber feststellen könnten. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen und lassen vielleicht noch interessante Ergebnisse erwarten.

Zum Schluß seien noch einige Ergebnisse erwähnt, die bei Adsorptions-Untersuchungen von Blei-Ionen an Platin-Blechen erhalten wurden. Danach müssen wir beim Platin eine besondere Art Adsorptionskraft annehmen, welche eine unmittelbare Verschiebung des Lösungsgleichgewichts an der Phasengrenzfläche bewirken kann. Das Gleichgewicht



wird dabei weitgehend nach rechts verschoben. Weiterhin ergibt sich aus diesen Versuchen der zwingende Schluß, daß die sog. „aktiven Zentren“ am Platin von atomarer Größenordnung sind.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß hier die Verwendung eines radioaktiven Indikators neue Wege für elektrochemische Untersuchungen eröffnet, also zu einer wertvollen Bereicherung der bisherigen Arbeitsmethodik geführt hat, die uns neue, nicht unwichtige Kenntnisse über das Verhalten von Metallionen an Metalloberflächen vermittelt hat.

Eingeg. 15. Februar 1947. [A26]