

Ionentransport in trockenem Papier.

Von

T. Schönfeld und M. Reinharz.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium und dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Febr. 1953.)

Papier verhält sich wegen der in der Zellulose vorhandenen Karboxylgruppen wie ein Ionenaustauscher. Mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren kann der Transport adsorbierter Metallionen in spannungsbelastetem trockenem Kondensatorpapier untersucht werden. Bei Spannungen der Größenordnung 10^5 Volt cm^{-1} ist etwa ein Drittel des Gesamtstroms auf Ionenleitung zurückzuführen. Aus der Temperaturabhängigkeit des Ionenstroms wird die Aktivierungsenergie berechnet. Die Bestimmung der Spannungsabhängigkeit des Gesamtstroms und des Ionenstroms ergibt einen exponentiellen Anstieg bei hohen Spannungen. Messungen der Diffusion ergeben Werte der Ionenbeweglichkeit und Aktivierungsenergie, die mit den aus Ionenstrommessungen gewonnenen Werten größenordnungsmäßig übereinstimmen. Die Versuchsergebnisse können durch Platzwechselvorstellungen weitgehend gedeutet werden. Die Ruhelagen der Ionen (Potentialmulden) dürften durch das elektrostatische Feld der Karboxylgruppen der Zellulose entstehen.

Problemstellung.

Die in den Zelluloseketten vorhandenen Karboxylgruppen verleihen Papier die Eigenschaften eines Ionenaustauschers. Die Kapazität ist im Vergleich zur Kapazität synthetischer Austauscher gering — sie beträgt ungefähr $5 \cdot 10^{-5}$ Äquivalent pro Gramm —, in qualitativer Hinsicht besteht aber Übereinstimmung mit dem Verhalten von synthetischen Austauschern mit Karboxylgruppen^{1, 2}.

¹ E. Broda und T. Schönfeld, Mh. Chem. **81**, 459 (1950).

² T. Schönfeld und E. Broda, Mikrochem. **36/37**, 537 (1951).

Trotz der geringen Austauschkapazität des Papiers beeinflussen seine Ionenaustauschereigenschaften die elektrischen Eigenschaften. So konnten wir bereits in einer früheren Arbeit³ zeigen, daß die Durchschlagsfestigkeit von Papier durch Behandlung mit verdünnten Säuren verbessert wird. Dieser Effekt muß auf den Ersatz der an den Karboxylgruppen adsorbierten Metallkationen durch Wasserstoffionen zurückgeführt werden. Der wesentliche Unterschied zwischen adsorbierten Wasserstoffionen und adsorbierten Metallkationen besteht nun darin, daß die ersten bedeutend fester gebunden sind und dementsprechend eine geringere Beweglichkeit aufweisen dürften.

Die Beobachtungen der Veränderungen der Durchschlagsfestigkeit und die unbefriedigende Kenntnis des Leitungsmechanismus in Papier ließen eine Untersuchung des Ionentransports in trockenem Papier wünschenswert erscheinen.

Versuchsmethodik.

Da bei geringen Leitfähigkeiten, wie sie beim Papier beobachtet werden, auch bei längeren Versuchszeiten nur sehr geringe Ionenmengen transportiert werden, wurden die Untersuchungen mit Hilfe von Radioelementen möglichst großer spezifischer Aktivität ausgeführt. So konnten kleinste Mengen auf dem relativ einfachen Weg der Aktivitätsmessung mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. Die radioaktiv markierten Ionen wurden durch Austauschadsorption aus einer Salzlösung in Papierfolien eingebracht, diese Folien dann gegen andere, „inaktive“ Folien gepreßt und der Ionentransport nach einer gewissen Belastung im elektrischen Feld bzw. nach einer gewissen Diffusionszeit durch Messung der übergetretenen Aktivität bestimmt.

In erster Linie ist natürlich die Untersuchung der Beweglichkeit der Ionen von Interesse, die tatsächlich in nicht säurebehandeltem Papier vorhanden sind, also vor allem der Natrium- und Kalziumionen. Von diesen Elementen sind jedoch nur Radioelemente mit kurzen Halbwertszeiten oder geringen spezifischen Aktivitäten erhältlich, so daß die hier beschriebenen Versuche mit Rubidium ausgeführt wurden. Die Beweglichkeiten anderer Ionen, vor allem des Natriumions, sind wahrscheinlich von der gleichen Größenordnung, so daß die mit Rubidium erzielten Ergebnisse qualitative Aussagen über das Verhalten von Ionen in trockenem Papier gestatten. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse wird im folgenden immer die Annahme gemacht, daß sich die Rubidiumionen so wie die im Papier ursprünglich vorhandenen Ionen verhalten.

³ T. Schönfeld und M. Reinharz, Mh. Chem. **83**, 753 (1952).

Zur Verwendung gelangte Rubidiumkarbonat, das im Reaktor von *Harwell* mit Neutronen aktiviert worden war: ^{85}Rb (n, γ) ^{86}Rb . Rubidium 86 ist β^- -aktiv und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 19,5 Tagen. Die maximale Energie der β -Strahlung beträgt 1,82 MeV.

Alle Versuche wurden an Kondensatorpapier (Schöller-Hösch) mit der Dicke $0,01 \pm 0,002$ mm ausgeführt. Die glatte Oberfläche des Papiers ermöglichte einen guten Kontakt zwischen den einzelnen Papierfolien. Zur Adsorption der radioaktiv markierten Rubidiumionen wurden einzelne Papierfolien in die Lösung des aktivierten Rubidiumkarbonats (0,0086 Mol Rb/Liter) gebracht, wobei weitgehende Absättigung der Karboxylgruppen mit Rubidiumionen erfolgt. Die Adsorption der Wasserstoffionen ist zwar wegen der geringen Dissoziationskonstante der Karbonsäuren sehr stark, so daß andere Ionen durch Wasserstoffionen leicht desorbiert werden bzw. ihre Adsorption durch Anwesenheit von Wasserstoffionen verhindert wird. Bei der Adsorption des Radiumrubidiums war die Konzentration der Wasserstoffionen jedoch durch die alkalische Reaktion des Karbonats so weit verringert, daß diese nicht mehr störend wirkten.

Für die Auswertung der Versuche wäre es sehr störend gewesen, wenn neben den durch Ionenaustausch adsorbierten Rubidiumionen auch Rubidiumionen in Form irgendeines Salzes im Papier vorhanden gewesen wären. Eine einfache Berechnung zeigt jedoch, daß man die in Form von Salzen vorliegenden Rubidiummengen durch Waschen mit Wasser so weit herunterdrückt, daß sie gänzlich vernachlässigt werden können: Die Papierfolien wurden zur Aufnahme aktiver Ionen in 15 cm^3 Rubidiumkarbonatlösung gebadet. Die Aktivität der Lösung betrug in der für alle Messungen verwendeten Anordnung $2,0 \cdot 10^5$ Stöße pro Min. und cm^3 Lösung. Nimmt man nun an, daß die Folie etwa ihr Eigenvolumen an Lösung zurückhält, so ergibt sich für die zur Aktivitätsmessung verwendete Standardprobengröße (Durchmesser 3 cm) ein zurückgehaltenes Flüssigkeitsvolumen von $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ bzw. eine in Salzform aufgenommene Aktivität von etwa $1,4 \cdot 10^3$ Stöße pro Min. Wird nun die Folie einmal in 15 cm^3 Wasser gespült, so erfolgt eine Herabsetzung dieser Aktivität um den Faktor $7 \cdot 10^{-3}/15$, es wird also nur mehr eine Aktivität von etwa einem Stoß pro Min. zurückgehalten. Da die adsorbierten Aktivitäten aber etwa 10^4 Stöße pro Min. betragen, ist ein merkliches Zurückhalten gelöster Rubidiumsalze ausgeschlossen.

Vor den Versuchen wurde das Papier zur Entfernung der Feuchtigkeit mindestens 15 Stdn. bei 110°C an der Luft getrocknet. Das Trocknungsgleichgewicht stellte sich nach unseren Beobachtungen nach etwa 6 Stdn. ein. Bei den angewendeten Trocknungsbedingungen werden noch Spuren Wasser von der Zellulose festgehalten — es handelt sich hierbei um einige Zehntelprozent des Papiergewichtes⁴. Diese Wassermengen sind, wie z. B. aus der differentiellen Adsorptionswärme an trockener Zellulose ($\sim 16 \text{ kcal pro Mol}$)^{5, 6} ersichtlich, sehr fest gebunden und, wie die bei der Adsorption auftretende Entropieänderung⁷ zeigt, stark orientiert. Die Bewegung der Ionen findet daher nicht in einer das Papier durchdringenden wäßrigen Phase

⁴ P. H. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, S. 186. Amsterdam (1949).

⁵ A. R. Urquhart und A. M. Williams, *J. Textile Inst.* **15**, T 138 (1924).

⁶ S. E. Sheppard und R. T. Newsome, *Ind. Eng. Chem.* **26**, 285 (1934).

⁷ A. J. Stamm und W. K. Loughborough, *J. Physic. Chem.* **39**, 121 (1935).

oder einer Art Lösung des Wassers in der Zellulose statt. Alle Transporterscheinungen wurden bei Temperaturen über 110°C beobachtet, so daß keine Feuchtigkeitsaufnahme nach Abschluß der Trocknung erfolgen konnte.

Für die Untersuchung der Ionenleitung wurden fest aufeinandergepreßte Papierfolien mit hohen Gleichspannungen belastet. Hierzu wurde ein Gerät mit einer maximalen Spannung von 12 kV verwendet. Die Papierfolien wurden im regelbaren Trockenschrank zwischen Plattenelektroden (Durchmesser 2 cm) angeordnet. Zur Messung des Gesamtstromes durch das Plattensystem wurde eine geeichte Spiegelgalvanometeranordnung (Meßgenauigkeit $\pm 1 \cdot 10^{-8}$ Amp.) verwendet, die durch einen 20-Megohm-Widerstand gegen Überlastung bei Überschlügen im Plattensystem geschützt wurde.

Versuchsergebnisse.

Zeitabhängigkeit des Iontentransports im elektrischen Feld.

Nachdem erste, qualitative Versuche ergeben hatten, daß die durch Ionenaustausch adsorbierten Rubidiumionen im Hochspannungsfeld tatsächlich wandern — und zwar nur in Richtung der Kathode —, wurde die Abhängigkeit der übergegangenen Ionenmengen von der Belastungsdauer untersucht. Zwei „aktivierte“ Papierfolien wurden zwischen je zwölf „inaktiven“ Folien in der beschriebenen Anordnung belastet. Um gut meßbare Effekte zu erzielen, wurden Temperatur und Spannung möglichst groß gewählt, jedoch konnten 180°C (wegen der bei höheren Temperaturen rasch merklich werdenden Papierschädigung) und 9 kV (wegen der Gefahr elektrischen Durchschlages) nicht überschritten werden. Bei Temperaturen unter 100°C waren die Effekte bei Belastungszeiten von einigen Stunden nicht mehr meßbar.

Tabelle 1 gibt die bei 150°C und 180°C gefundenen Ergebnisse wieder. Die aktiven Folien wurden gleichzeitig in der gleichen Rubidiumkarbonatlösung gebadet und besaßen unter den normierten Bedingungen der Aktivitätsmessung eine Aktivität von $\sim 10^4$ Stößen pro Min. Die in Tabelle 1 und auch später verwendete Numerierung der Folien beginnt mit 1 bei der Folie, die den aktiven Folien auf der Kathodenseite benachbart ist. Mit 12 wird dann die der Kathode benachbarte Folie bezeichnet.

Es ergibt sich natürlich die Frage, wie reproduzierbar die Ergebnisse derartiger Versuche sind. Schwankungen sind jedenfalls wegen der Uneinheitlichkeit des Papiers, wegen der sicherlich nicht gut reproduzierbaren Verhältnisse an den Berührungsf lächen der einzelnen Papierfolien, wie auch auf Grund von Unterschieden in der Aktivität der „aktiven“ Folien zu erwarten. Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit haben wir einen Versuch unter möglichst gleichen Bedingungen 5mal wiederholt und hierbei festgestellt, daß alle Werte innerhalb $\pm 20\%$ vom Mittelwert lagen. Um festzustellen, ob unsere Ergebnisse gewisse

Tabelle 1. Zeitabhängigkeit und räumliche Verteilung der übergetretenen Aktivitäten.

 $T = 453^\circ \text{K}$, angelegte Spannung $8,8 \text{ kV}^8$.

Belastungs- dauer Min.	Aktivität der Folien (Stöße/Min.)												A_s
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
15	44	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	75
30	115	7	4	—	3	—	3	—	—	3	3	5	214
60	318	44	28	15	14	7	—	—	—	—	—	7	529
120	527	76	34	16	10	4	3	5	3	—	—	8	840
180	650	140	68	27	19	11	5	6	3	3	6	14	1264

 $T = 423^\circ \text{K}$, angelegte Spannung $8,8 \text{ kV}^8$.

Belastungs- dauer Min.	Aktivität der Folien (Stöße/Min.)												A_s
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
60	33	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	78
120	84	—	—	4	3	—	—	3	—	—	—	9	167
180	118	15	4	—	—	—	—	—	—	—	—	10	201
290	186	14	5	3	—	—	—	—	—	—	—	3	234
375	237	24	10	9	—	—	—	5	—	—	—	4	343

Schlüsse zulassen, haben wir eine Schwankung von $\pm 20\%$ in verschiedenen Abbildungen eingezeichnet.

Bei der Berechnung des Ionenstromes aus den gemessenen Aktivitäten ist zu berücksichtigen, daß nur zwei aktive Folien verwendet wurden, daß aber Ionentransport durch mehrere Folien hindurch stattfindet. Betrachtet man z. B. die Grenzfläche zwischen der aktiven Folie und Folie 1, so erkennt man, daß nicht nur Ionen aus den aktiven Folien, sondern auch Ionen aus den inaktiven Folien auf der Anodenseite während der Versuchsdauer durchtreten. Die Aktivität, die bei Verwendung eines dicken Stoßes aktiver Folien durchgetreten wäre (A_s), berechnet man nun aus den Aktivitäten der einzelnen Folien (bei Verwendung von zwei aktiven Folien) mit Hilfe des folgenden, leicht ableitbaren Ausdrucks:

$$A_s = (A_1 + A_2) + 2(A_3 + A_4) + 3(A_5 + A_6) + \dots + 6(A_{11} + A_{12}) \quad (1)$$

oder allgemein bei Verwendung von n aktiven Folien:

$$A_s = (A_1 + A_2 + \dots + A_n) + 2(A_{n+1} + \dots + A_{2n}) + 3(A_{2n+1} + \dots + A_{3n}) + \dots$$

bzw.

$$A_s = \sum_k^n k \sum_{(k-1)n+1}^{kn} A_i \quad (2)$$

⁸ Bei der verwendeten Probendicke (26 Folien) gilt:

$$8,8 \text{ kV} = 3,38 \cdot 10^5 \text{ Volt} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

wobei $A_1, A_2 \dots A_n$ die in die einzelnen Folien übergegangenen Aktivitäten bezeichnen. Aus A_s kann dann mit Hilfe der spezifischen Aktivität des verwendeten Radioelements und der relativen Absättigung des Papiers mit dem Radioelement der Strom berechnet werden (siehe unten). Für genaue Bestimmungen muß mit einer möglichst dicken aktiven Schicht gearbeitet werden, da sonst die Aktivitäten der entfernteren Folien, die beträchtliche Schwankungen aufweisen, bei der Berechnung von A_s mit großen Faktoren multipliziert werden.

Trägt man die Aktivitäten A_s , die den übergegangenen Ionenmengen proportional sind, gegen die Belastungsdauer auf (Abb. 1), so erhält man eine befriedigende Bestätigung der

zu erwartenden Proportionalität zwischen Ionentransport und Zeit. Tabelle 1 zeigt auch, daß nach einem Absinken der Aktivität von Folie zu Folie in Richtung der Kathode, in der letzten Folie (Nr. 12) wieder größere Aktivitäten auftreten.

Erste Versuche, die Gesetzmäßigkeiten dieses Überganges von Ionen auf die letzte Folie aufzufinden, blieben ohne Erfolg — vor allem wegen der für diese Untersuchungen zu geringen spezifischen Aktivität des verwendeten Rubidiumkarbonats.

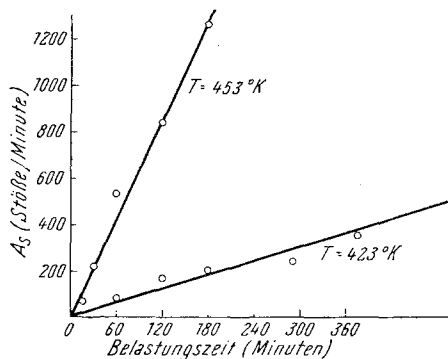


Abb. 1. Abhängigkeit des Aktivitätsüberganges von der Belastungszeit.

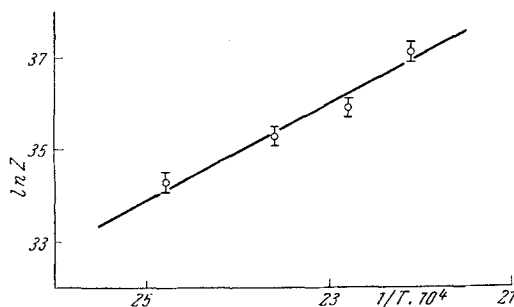


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes. (60 Min. belastet, $E = 3,38 \cdot 10^5$ Volt cm^{-1} , $q = 3,14 \text{ cm}^2$.)

Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes.

Unter gleichen Bedingungen hergestellte Proben (12 inaktive, 2 aktive und wieder 12 inaktive Folien) wurden bei verschiedenen Temperaturen 60 Min. mit 8,8 kV belastet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Trägt man den Logarithmus der übergegangenen Ionenmenge Z gegen $1/T$ auf (Abb. 2), so erhält man annähernd eine Gerade. Für die

Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes gilt also ein Ausdruck von der Form:

$$i = i_0 e^{-\frac{a}{kT}}. \quad (3)$$

Allerdings gestattet die Ungenauigkeit der einzelnen Meßpunkte nur eine ungefähre Berechnung der Aktivierungsenergie a : diese liegt

bei $1,4 \cdot 10^{-12}$ erg (0,9 eV oder 20 kcal/Mol), wobei die Ungenauigkeit unter Umständen bis $\pm 25\%$ betragen könnte.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes.

Belastungsdauer 60 Min., angelegte Spannung 8,8 kV^s, $q = 3,14$ cm².

$T^\circ K$	A Stöße/Min.	Anzahl der übergetretenen Ionen Z	Aktivitätsverhältnis K
403	25	$7,5 \cdot 10^{14}$	$3,0 \cdot 10^{13}$
423	78	$20,3 \cdot 10^{14}$	$2,6 \cdot 10^{13}$
438	115	$34,5 \cdot 10^{14}$	$3,0 \cdot 10^{13}$
453	495	$128,6 \cdot 10^{14}$	$2,6 \cdot 10^{13}$

Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes.

Die Abhängigkeit des Ionenstromes von der Spannung wurde im Bereich 5 bis 9 kV untersucht (Tabelle 3); bei geringeren Spannungen waren die übergetretenen Aktivitäten zu gering. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß der Strom nicht proportional der angelegten Spannung zunimmt. Vielmehr scheint bei den

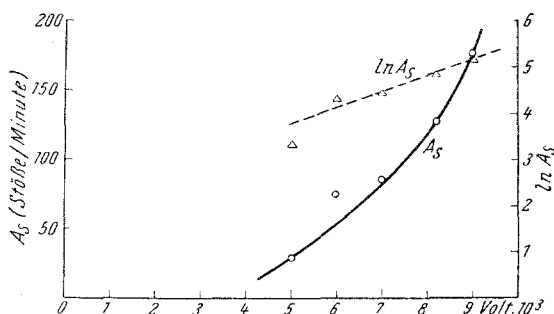


Abb. 3. Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes.
($T = 453^\circ K$, 30 Min. belastet, $q = 3,14$ cm², $K = 3,06 \cdot 10^{13}$.)

höheren Spannungen eine exponentielle Abhängigkeit folgender Form zu gelten:

$$i = i_0' e^{bE}, \quad (4)$$

wobei mit E das Potentialgefälle (Feldstärke) und mit b eine Konstante bezeichnet wird.

Der Ionenstromanteil der Gesamtleitfähigkeit des trockenen Papiers.

Aus den übergegangenen Aktivitäten (A_s) läßt sich der Ionenstrom berechnen. Hierzu muß die spezifische Aktivität oder eine ihr proportionale Größe bekannt sein. Zur Ermittlung dieses Umrechnungsfaktors wurde folgende Methode angewendet: der Stammlösung des markierten Rubidiumkarbonats mit einer Konzentration von 1 g pro Liter wird ein Tropfen entnommen, auf eine Unterlage aufgebracht, dort schnell abgewogen und dann die Aktivität des eingetrockneten Tropfens gemessen. Aus der gemessenen Aktivität berechnet man, wie vielen Rubidiumatomen eine Aktivität von einem Stoß in der Minute bei Messung in der Standardanordnung entspricht. Diese Größe — sie wird im folgenden als Aktivitätsverhältnis (K) bezeichnet — muß natürlich mit dem Abklingen der Aktivität entsprechend korrigiert werden. Bei unseren Versuchen war K von der Größenordnung 10^{13} , so daß also noch 10^{14} Atome bzw. 10^{-10} Mol Rubidium nachgewiesen werden konnten.

Tabelle 3. Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes.

$T = 453^\circ \text{K}$, Belastungsdauer = 30 Min.,
 $q = 3,14 \text{ cm}^2$, $k = 3,06 \cdot 10^{13}$.

Spannung kV ⁹	A Stöße/Min	Anzahl der übergetretenen Ionen Z
5,0	29	$8,8 \cdot 10^{14}$
6,0	75	$23,0 \cdot 10^{14}$
7,0	86	$26,3 \cdot 10^{14}$
8,2	126	$38,6 \cdot 10^{14}$
9,0	176	$53,9 \cdot 10^{14}$

Durch Messung des Gesamtstromes durch die Papierprobe mit Hilfe des Spiegelgalvanometers während der Belastung der Probe und darauffolgender Bestimmung der übergegangenen Ionenmenge durch Messung der Aktivität wurde der Ionenstromanteil an der Gesamtleitfähigkeit bei mehreren Proben ermittelt (Tabelle 4). Für den Ionenstrom (in Ampere) gilt die Beziehung $i = Z \cdot F / (N_L \cdot t)$ ($Z = K \cdot A_s =$ Zahl der übergetretenen Ionen, $t =$ Belastungsdauer in Sek., $F =$ Faradaysche Konstante und $N_L =$ Loschmidtsche Zahl).

Tabelle 4. Ermittlung des Ionenstromanteiles.

$T^\circ \text{K}$	Spannung kV	Belastungszeit Min.	Ionenzahl Z	Ionenstrom Amp.	Gesamtstrom Amp.	Ionenstrom in % des Gesamtstroms
453	8,6	30	$2,73 \cdot 10^{15}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	28,8
453	8,8	30	$4,05 \cdot 10^{15}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$12,0 \cdot 10^{-7}$	30,1
438	8,8	38	$2,22 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	36,3

⁹ Bei der verwendeten Probendicke (26 Folien) gilt:

$$1 \text{ kV} = 3,84 \cdot 10^4 \text{ Volt} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß der Ionenstromanteil etwa ein Drittel des Gesamtstromes ausmacht. Ähnliche Werte wurden auch bei niedrigeren Spannungen — herunter bis zu 5 kV — beobachtet. Es scheint also keine ausgeprägte Spannungsabhängigkeit des Ionenstromanteiles vorzuliegen.

Diffusion der Ionen in trockenem Papier.

Die enge Beziehung, die zwischen Diffusion und Ionenleitung besteht, ließ es wünschenswert erscheinen, die Diffusionskonstante zu bestimmen und mit der Ionenleitfähigkeit zu vergleichen. Hierzu wurden aktive Folien gegen mehrere inaktive Folien gepreßt, längere Zeit im Trockenschrank belassen und dann die übergetretenen Aktivitäten durch Messung in der Standardanordnung bestimmt (Tabelle 5). Aktivitäten wurden

Tabelle 5. Ionentransport durch Diffusion.

$t = 10$ Stdn., $q = 7,0$ cm²,
 $c = 7,5 \cdot 10^{19}$, $K = 1,5 \cdot 10^{13}$.

$T^{\circ} K$	A Stöße/Min.	Anzahl der übergetretenen Ionen Z	D cm ² · sek ⁻¹
383	4	$6 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
243	39	$59 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$
453	109	$163 \cdot 10^{13}$	$8,1 \cdot 10^{-16}$

durchwegs nur in der ersten, mit der aktiven Folie in Berührung befindlichen Folie beobachtet. Aus diesem Grund und wegen des relativ geringen Aktivitätsübertrittes konnten die aktiven und die benachbarten inaktiven Folien als ein in der Diffusionsrichtung unendlich ausgedehntes System betrachtet

werden; für diesen Fall ist die Lösung der *Fickschen* Differentialgleichung bekannt¹⁰,

$$Z = q \cdot c \sqrt{D \cdot t / \pi} \quad \text{oder} \quad D = Z^2 \pi / (t \cdot q^2 \cdot c^2), \quad (5)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten, Z die Zahl der übergetretenen Ionen, q den Querschnitt, durch den Diffusion erfolgt, c die ursprüngliche Konzentration der diffundierenden Teilchen und t die Dauer der Diffusion bezeichnet. Z und c werden mit Hilfe des Aktivitätsverhältnisses aus der übergetretenen Aktivität (A) bzw. aus der ursprünglichen Aktivität einer „aktiven“ Folie berechnet.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (siehe Abb. 4) liefert nun ebenfalls einen Wert für die Aktivierungsenergie der Ionenwanderung; wir erhielten $a = 2,2 \cdot 10^{-12}$ erg (1,4 eV oder 32 kcal/Mol), wobei die Ungenauigkeit von der gleichen Größenordnung wie bei dem aus den Strommessungen berechneten Wert sein kann.

¹⁰ Siehe z. B. *W. Jost*, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, S. 14. Leipzig (1937).

Zum Vergleich der Diffusions- und Ionenstrommessungen haben wir aus einigen Stromwerten mit Hilfe der *Einsteinschen* Beziehung Diffusionskoeffizienten berechnet:

$$D = k \cdot T \cdot B = k \cdot T \cdot Z / (q \cdot t \cdot c \cdot e \cdot E), \quad (6)$$

wobei k die *Boltzmannsche* Konstante, B die Beweglichkeit der Ionen (in $\text{cm} \cdot \text{sek}^{-1} \cdot \text{dyn}^{-1}$), e die elektrische Elementarladung (in $\text{est} \cdot \text{E}$.) und E die Feldstärke (in $\text{est} \cdot \text{E} \cdot \text{cm}^{-1}$) bezeichnen. Allerdings stellt die *Einsteinsche* Beziehung bei den angewendeten Bedingungen der Ionenstrommessungen — vor allem wegen der Spannungsabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit — nur eine grobe Näherung dar (siehe unten), so daß auf diesem Wege ausschließlich größenordnungsmäßige Überprüfungen möglich sind. Tabelle 6 zeigt, daß die aus den Strommessungen berechneten Diffusionskoeffizienten mit den direkt ermittelten Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung übereinstimmen.

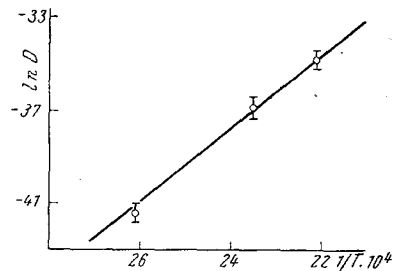


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Diffusion.

Tabelle 6. Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus Ionenstrommessungen.

$$c = 7,5 \cdot 10^{19}, \quad q = 3,14 \text{ cm}^2.$$

$T^\circ K$	Anzahl der übergetretenen Ionen Z	Feldstärke Volt $\cdot \text{cm}^{-1}$	t Sek.	D aus Ionenstrom $\text{cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$	D aus Diffusion $\text{cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$
423	$2,03 \cdot 10^{15}$	$330 \cdot 10^3$	3600	$2,56 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$
453	$1,29 \cdot 10^{16}$	$330 \cdot 10^3$	3600	$17,5 \cdot 10^{-16}$	$8,1 \cdot 10^{-16}$
453	$2,63 \cdot 10^{15}$	$269 \cdot 10^3$	1800	$9,0 \cdot 10^{-16}$	$8,1 \cdot 10^{-16}$
453	$8,85 \cdot 10^{14}$	$192 \cdot 10^3$	1800	$4,3 \cdot 10^{-16}$	$8,1 \cdot 10^{-16}$

Diskussion.

Eine Reihe unserer Beobachtungen weist darauf hin, daß der Ionenstromtransport in Papier auf Platzwechselforgängen beruht. Bevor wir die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Platzwechselforstellungen diskutieren, muß aber die Unordnung im Aufbau des Papiers betont werden. Vor allem dürfte die Anordnung der Karboxylgruppen entlang der Zelluloseketten eine statistische sein, so daß die Karboxylgruppen manchmal nur wenige Glukoseringe, manchmal aber auch zweihundert oder mehr Glukoseringe voneinander entfernt sein können. Denkbar

wäre es auch, daß die Zahl der Karboxylgruppen in den kristallinen Bezirken der Zellulose geringer ist als in den nicht geordneten. Weiters wird man annehmen müssen, daß die Ionenbeweglichkeit von der Packung der Zelluloseketten beeinflusst wird, z. B. daß sie bei dichter Packung abnimmt. Schließlich existieren im Papier Hohlräume der verschiedensten Dimensionen, die offensichtlich den IONENTRANSPORT in der einen oder anderen Form beeinflussen. Auch hinsichtlich der dielektrischen Eigenschaften ist das Papier inhomogen, so daß bei der Belastung im elektrischen Feld in verschiedenen Bezirken des Papiers verschiedene Feldstärken auftreten. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß bei der Untersuchung der Ionenwanderung in Papier mehrere Faktoren, insbesondere der Kontakt zwischen den einzelnen Folien, nicht mit Sicherheit reproduziert werden konnten. Schließlich haben wir auch noch keinen Einblick, inwieweit die Ionenströme im Papier durch Polarisationserscheinungen an den Elektroden oder Foliengrenzflächen beeinflusst werden. Aus all diesen Gründen ist es eher überraschend, daß die für Stoffe mit relativ hoher Ordnung — insbesondere für Kristalle — abgeleiteten Platzwechselbeziehungen bei den Vorgängen im Papier überhaupt anwendbar sind.

Abschätzung der Aktivierungsenergie auf Grund von Platzwechselvorstellungen.

Schon die Größe der Aktivierungsenergie zeigt, daß bei der Ionenwanderung relativ starke Kräfte überwunden werden müssen. Diese sind offenbar, da es sich um einen IONENTRANSPORT handelt, elektrostatischer Natur. Die Übereinstimmung der Potentialmulden mit den Karboxylgruppen, als einzigen Zellulosebausteinen, von denen Ionenkräfte ausgehen, läßt sich durch eine Abschätzung der Aktivierungsenergie wahrscheinlich machen. Nimmt man nämlich an, daß vorwiegend Natriumionen transportiert werden und daß der Ladungsabstand in der Ruhelage des transportierten Ions ($[-\text{CO}_2]^- - [\text{Na}]^+$) etwa 2,5 Å beträgt, so ist das Potential des Ions in dieser Lage — 3,5 bis — 4,5 V. Weiters können wir einen Wert für den durchschnittlichen Abstand von zwei Karboxylgruppen aus ihrer Konzentration im Papier berechnen (30 Å), woraus sich ein Potential von etwa — 2 V in der Mitte zwischen zwei elektrisch nicht durch ein adsorbiertes Ion abgesättigten Karboxylgruppen — das heißt also am Sattelpunkt eines Ionenstranges — ergibt. Die Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Stellen ist die Aktivierungsenergie der Ionenwanderung und würde demnach 1,5 bis 2,5 eV betragen. (Für Rubidiumionen errechnet sich wegen des größeren Ionenradius eine kleinere Aktivierungsenergie — etwa 1 bis 1,5 eV.)

Beziehungen für die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes.

Nimmt man in Analogie zu den Platzwechselansätzen für Kristalle¹¹ oder Flüssigkeiten¹² an, daß die mittlere Platzwechselwahrscheinlichkeit eines Ions in einer Richtung durch die in einem nicht zu großen Temperaturbereich gültige Beziehung

$$\nu = \nu_{\infty} e^{-a/kT} \quad (7)$$

gegeben ist, wobei ν_{∞} eine temperaturabhängige Konstante und a die Höhe der Potentialschwelle bezeichnen, so gilt für den Ionenstrom pro cm^2

$$i = 2c \cdot e \cdot \delta \cdot \nu_{\infty} \cdot e^{-a/kT} \sinh \frac{E e \delta}{2kT}, \quad (8)$$

wobei δ den Abstand der Ruhelagen voneinander bezeichnet. Ausdruck (8) geht bei hohen Spannungen — wenn $\frac{E e \delta}{2kT} > 1$ — in folgenden Ausdruck über:

$$i = c \cdot e \cdot \delta \cdot \nu_{\infty} \cdot e^{-(a - E e \delta/2)/kT}. \quad (9)$$

Bei den von uns verwendeten Spannungen sind die Unterschiede zwischen diesen beiden Ausdrücken nur noch gering (unter der Annahme $\delta = 30 \text{ \AA}$ beträgt dieser Unterschied bei 7 kV 9%).

Die beobachtete Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes [Ausdrücke (3) und (4)] steht hiermit im Einklang. Allerdings ist die Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes ($d \ln i/dE$) etwa doppelt so groß, als man bei Verwendung von $\delta = 30 \text{ \AA}$ berechnet. Dieser Unterschied könnte auf das Auftreten höherer Feldstärken in gewissen Papierbezirken oder auf folgende Tatsachen zurückzuführen sein: Größere Abstände zwischen Ruhelagen erzeugen höhere Potentialschwellen. Die Aktivierungsenergie des Ionenstromes ist nun kein einfacher arithmetischer Mittelwert aus allen Potentialschwellen, sondern wird gerade von den Stellen mit hohen Schwellen stark abhängen, auch wenn solche nur in relativ geringer Zahl vorhanden sind. Gerade diese Schwellen werden aber durch das angelegte Feld bedeutend mehr erniedrigt, als man unter Heranziehung des durchschnittlichen Ionenabstandes berechnet.

Vergleich der Diffusions- und Strommessungen.

Für die Diffusion gilt auf Grund der Platzwechselvorstellungen:

$$D = \delta^2 \nu = \delta^2 \nu_{\infty} e^{-a/kT} \quad (10)$$

und durch Einsetzen von Ausdruck (8) erhält man:

¹¹ Siehe z. B. *F. Seitz*, *Modern Theory of Solids*. New York (1940).

¹² Siehe z. B. *K. Wirtz*, *Z. Naturforsch.* 3 a, 672 (1948).

$$D = \frac{i \delta}{2 \cdot e \cdot c \cdot \sinh \frac{E e \delta}{2 k T}}, \quad (11)$$

welcher Ausdruck bei kleinen Feldstärken in die *Einsteinsche* Beziehung übergeht.

Ein Vergleich der Ausdrücke (9) und (10) läßt erkennen, daß für die Aktivierungsenergie des Ionenstromes bei hohen Feldstärken ein kleinerer Wert als für die Aktivierungsenergie der Diffusion zu erwarten ist. Unter der Annahme homogenen Feldes im Papier berechnet man bei 8,8 kV angelegter Spannung und $\delta = 30 \text{ \AA}$ eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie um etwa 0,05 eV. Die im Papier auftretenden Schwankungen in der Feldstärke und des Ruhelagenabstandes sollten diesen Wert vergrößern. Die aus den Ionenstromwerten (bei 8,8 kV) berechnete Aktivierungsenergie ist tatsächlich niedriger als die aus der Diffusion ermittelte; allerdings gestattet die Ungenauigkeit der Messungen keine vollständig sichere Aussage.

Berechnet man D aus den Strommessungen nach Ausdruck (11), so erhält man im Vergleich zu den Diffusionsversuchen niedrigere Werte, was unter anderem auf eine stärkere Pressung der Folien bei den Diffusionsversuchen zurückzuführen sein könnte.

Ionenbeweglichkeit und Papierstruktur.

Gewisse Aussagen über den Ionenleitungsmechanismus sind auch auf Grund der räumlichen Verteilung der aktiven Ionen möglich, die bei Einwirkung elektrischer Felder übertreten. Es läßt sich nämlich durch Wahrscheinlichkeitsrechnung zeigen, daß bei gleicher Beweglichkeit aller Ionen und gleich gutem Übergang an allen Stellen einer Folien-grenzfläche ein merklicher Übertritt aktiver Ionen in eine andere als die erste Folie unter den angewendeten Versuchsbedingungen (Zeit und Spannung) in keinem Falle möglich wäre¹³. Da aber Aktivitäten auch bis zur siebenten und achten Folie beobachtet wurden (siehe Tabelle 1), gibt es offenbar Bezirke großer Ionenbeweglichkeit oder großer Feldstärke, die einen schnellen Transport der Ionen in der Feldrichtung ermöglichen. Diese Bezirke, die man als bevorzugte Bahnen des Ionenstromes bezeichnen kann, sind wegen der Inhomogenität des Papiers durchaus vorstellbar.

Es ist anzunehmen, daß die Ionenbeweglichkeit in verschiedenen Papieren verschieden groß ist; auch das Auftreten einer Anisotropie der Ionenbeweglichkeit in Papieren ist durchaus denkbar, da diese Stoffklasse z. B. hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften oft sehr erhebliche Anisotropieeffekte aufweist. Die hier berichteten Ergebnisse

¹³ M. Reinharz, Dissertation Univ. Wien (1952).

geben also einen ersten, größenordnungsmäßigen Einblick in die Ionen-transportvorgänge in Papier; die Zusammenhänge zwischen Ionenbeweglichkeit und anderen Papiereigenschaften müssen noch untersucht werden.

Die verwendete Versuchsmethodik eignet sich allgemein zur Untersuchung der Ionenleitung in Isoliermaterialien. In etwas abgeänderter Form könnte sie auch zur Untersuchung der Rolle des Ionen-transportes bei Oberflächenleitung herangezogen werden.

Wir danken Prof. Dr. *L. Ebert* und Doz. Dr. *E. Broda* für die Förderung dieser Arbeit. Die Belastungen im Hochspannungsfeld erfolgten mit einem von der Fa. Kapsch zur Verfügung gestellten Gerät, wofür wir dieser Firma und insbesondere Dr. *J. Erber* bestens danken. Die Aktivitätsmessungen wurden mit einem aus den Mitteln der *Treitl*-Stiftung der Akademie der Wissenschaften erbauten Zählgerät durchgeführt.