

# KWI. für Physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem

Colloquium am 14. April 1943.

A. Dietzel, KWI. für Silikatforschung, Berlin-Dahlem: *Über den Feinbau der Silicat-Gläser.*

Die Anschauungen über den Feinbau der Gläser haben in den letzten 10 Jahren eine erhebliche Vertiefung und eine gewisse Abwandlung erfahren. W. Weyl faßte die Gläser analog den wäßrigen Lösungen auf; die  $\text{SiO}_2$ -Moleküle haben als Dipole die Fähigkeit, sich zu assoziieren, und bilden um gelöste Fremdionen Solvathüllen. Diese i. allg. sehr brauchbare Vorstellung war aber in einzelnen Punkten noch etwas unbefriedigend. Vor allem die hohen Erweichungstemperaturen der Gläser waren schlecht zu verstehen, wenn es sich nur um assoziierte  $\text{SiO}_2$ -Dipole handeln sollte. Eine neue Richtung gab die Zachariasen-Warrensche Netzwerkhypothese, wonach das Bauelement auch der glasigen Silicate das  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ist und der Zusammenhalt der Struktur durch die Si-O-Si-Bindungen bedingt ist. Die Fortführung dieser Gedanken führte zur Übertragung der kristallchemischen Regeln und Gesetze der Ionenverbindungen auf die Gläser, vor allem, was die Bildung von Baugruppen und deren Verknüpfung anbelangt. Durch die Untersuchungen von Brill, Peters u. Hermann wurde schließlich der Nachweis erbracht, daß die Si-O-Bindung eine gemischte Atom- und Ionenbindung ist, was zu einer Synthese der beiden obigen Anschauungen führt.

Die Einführung eines Fremdoxyds in  $\text{SiO}_2$ -Glas bewirkt dreierlei: das Netzwerk wird aufgespalten (Warren) und dadurch beweglicher, u. zw. um so mehr, je höher die Ladung des Kations ist (Endell). Im Schmelzfluß reißen starke Kationen das Netzwerk durch Kontrapolarisation stärker auf als schwache, festigen aber bei niedrigen Temperaturen die Struktur stärker als die letzteren. Infolge des eigenen Koordinationsbestrebens des Fremdkations kommt es mit Si zur Konkurrenz um die verfügbaren O-Ionen; je stärker das Fremdkation, um so größer die Neigung zu Entmischungen, und um so geringer die Zahl oder Stabilität der möglichen kristallisierten Verbindungen.

Die Art des Einbaues der Kationen in die sperrige Kieselglas-Struktur konnte anhand der Dichte ermittelt werden. Die reinen Kationen werden um so mehr in den Hohlräumen untergebracht, je kleiner sie sind; schon mäßig starke Ionen (etwa von Li ab) bedingen eine zusätzliche Verdichtung des gesamten Netzwerkes. Starke, komplexbildende Kationen gehen nicht in die Hohlräume, sondern beanspruchen ihren vollen Platz, nehmen also am Aufbau des Gerüsts teil. — Die Wirkung der Kontrapolarisation der umgebenden Kraftfelder läßt sich besonders schön an den Baugruppen  $[\text{BO}_3]^-$ — $[\text{BO}_4]^-$ ,  $[\text{AlO}_4]^-$ — $[\text{AlO}_6]^-$  und  $[\text{MgO}_4]^-$ — $[\text{MgO}_6]^-$  zeigen; mit dem Koordinationswechsel, der in der angegebenen Reihenfolge z. B. beim Übergang von alkali-reichen zu alkali-armen oder -freien Gläsern eintritt, sind auffallende Anomalien sämtlicher Eigenschaften verbunden.

Die Wirkung von Fremdanionen im Glas läßt sich anschaulich auf Grund der relativen Polarisierbarkeit der Fremdanionen im Vergleich zum vorherrschenden Sauerstoff-Ion erklären. So beobachtet man z. B. Ausscheidungen von Verbindungen der schwerer polarisierbaren Anionen F,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ , Cl mit Hauptreihen-Elementen, dagegen von leichter polarisierbarem S, Se, Te mit Nebenreihen-Elementen.

Die praktische Auswertung vorstehender Anschauungen wird an einigen Beispielen erläutert.

Colloquium am 19. Mai 1943.

Dr. phil. habil. Hellmut Fischer, Berlin-Siemensstadt: *Die Rolle der Inhibitoren bei der elektrolytischen Metallabscheidung.*

Nach den experimentellen Ergebnissen bedarf die heute wahrscheinlichste Vorstellung vom Elementarvorgang der kathodischen Metallabscheidung auf der Grundlage einer Adsorption der abscheidbaren Kationen an der Kathodenoberfläche und ihrer Einordnung in das Metallgitter nur an bevorzugten Stellen, den Aktivstellen (Volmer, Erdely-Gruz), noch einer Vertiefung. Die Metallabscheidung verläuft nicht nur gelegentlich, sondern stets in Gegenwart von Inhibitoren, die den Abscheidungsvorgang durch Blockierung der Aktivstellen mehr oder weniger hemmen. Als Inhibitoren kommen nicht allein dem Elektrolyten zugesetzte Kolloide oder organische Kristalloide, sondern sämtliche an der Kathodenoberfläche adsorbierbaren Bestandteile des Elektrolyten in Betracht (Kationen, Anionen, Lösungsmittel, Molekeln von undissoziiertem Salz usw.). Die Inhibitorwirkung, die ihren Ausdruck in einer Erhöhung der Metallüberspannung und in Änderungen der Abscheidungsform der Metalle findet, geht niemals von einer einzelnen Inhibitorart allein aus, sondern ist das Ergebnis eines Zusammenwirkens aller als Inhibitoren fungierenden Elektrolytbestandteile. Zwischen Inhibitorwirkung bei kathodischer Abscheidung und Hemmwirkung bei der Metallauflösung in Säuren bestehen weitgehende Parallelen.

Die Beziehung zwischen Metallüberspannung und Zahl der Aktivstellen der Kathodenoberfläche läßt sich zwanglos auf die Blockierung der Aktivstellen durch Inhibitoren anwenden (bei konstanter Inhibitorkonzentration Metallüberspannung und Aktivstellenzahl antipar). Bei sehr hoher Aktivstellenzahl kann in einfachen Elektrolyten der Einfluß einer Hydratation der Oberflächenatome des Kathodenmetalls deutlicher hervortreten.

Gleichzeitige Bindung oberflächenaktiver Inhibitoren an die Metalloberfläche und an die Wassermolekeln der Grenzfläche des Elektrolyten sowie Erhöhung der Zahl hydrophiler Gruppen schwächen die kathodische Hemmwirkung. Fehlt bei oberflächenaktiven Stoffen Adsorbierbarkeit an der Metalloberfläche, so wird die kathodische Abscheidung u. U. sogar erleichtert.

Bei Zusammenwirken mehrerer Inhibitoren kann an Stelle einer bloßen Addition in der Hemmwirkung ein darüber hinausgehender Verstärkungseffekt auftreten, offenbar auf Adsorptionsbegünstigung durch die zweite Inhibitorart beruhend. Die Inhibitorwirkung prägt sich in der Form der Stromdichte-Potentialkurve in kennzeichnender Weise aus (Einwirkung negativer Inhibitoren hauptsächlich auf den unteren Kurventeil, der positiven besonders auf den oberen Teil). Die einzelnen Schwermetalle sind bei ihrer kathodischen Abscheidung gegenüber Inhibitoren verschieden empfindlich. Ihre Inhibitorempfindlichkeit hängt bei der Doppel-natur der Metallatome der Kathodenoberfläche (elektrolytseitig Kation, metallseitig Metall) einmal von der Neigung der Oberflächenatome zur Betätigung von Bindungskräften gegenüber Inhibitoren, ferner aber von ihrer Fähigkeit zum Platzwechsel bei der Abscheidungstemperatur ab. Besonders geringe Inhibitor-empfindlichkeit zeigen Blei und Thallium, bei denen hohe Atom-beweglichkeit und geringe Hydratationsneigung zusammentreffen. Gering ist die Inhibitorempfindlichkeit auch bei Zinn und Wismut, schon größer bei dem als Kation stärker hydratisierten Cadmium und Zink oder bei dem als Kation schwach hydratisierten, jedoch höher schmelzenden Silber. Hohe Inhibitorempfindlichkeit besitzen Kupfer und die Metalle der Eisen-Gruppe.

## Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Berliner Bezirksgruppe.

Sitzung am 7. April 1943 in der T. H. Berlin.

Dr. Schütz, Leiter des Zentrallaboratoriums der Feldmühle A.-G., Stettin-Odermünde: *Beiträge zur Holzchemie.*

Auf Grund seiner Versuche kommt Vortr. zu der Auffassung, daß das Lignin nicht — wie heute zumeist angenommen wird — ein definierter Bestandteil der Holzsubstanz ist, sondern ein Reaktionsprodukt beim Aufschluß des Holzes. Hierfür sprechen folgende Beobachtungen:

1. Die beim Behandeln von Holz mit Diazo-Verbindungen auftretenden Färbungen führte man bisher auf die Bildung von Azo-Verbindungen des aromatischen, phenol-artigen Lignins zurück. Die Reaktion nimmt jedoch einen unerwarteten Verlauf, indem das Holz unter N-Entwicklung aufgelöst und im wesentlichen zu Aldon- und Uronsäuren oxydiert wird. Bei teilweiser Oxydation erhält man methoxyl- und lignin-freie Cellulose. Zellstoff und einfache Zuckerarten verhalten sich analog. Normale Kuppelungsprodukte, wie man sie aus einem phenol-artigen Lignin erwarten sollte, konnten bisher weder mit Diazosulfosäuren noch mit nicht sulfurierten Diazonium-Verbindungen gefaßt werden. Ferner zeigte es sich, daß auch das unter dem Einfluß von Säuren aus verschiedenen Hölzern entstehende Lignin keine normalen Azo-Verbindungen sondern stickstoff-ärmere, wenig gefärbte Kondensationsprodukte vorerst unbekannter Konstitution bildet. Hierbei wird etwa die Hälfte des Diazo-Stickstoffs frei. Die Annahme eines im Holz fertig vorgebildeten phenol-artigen Lignins verliert durch diese Beobachtungen immer mehr an Wahrscheinlichkeit. Die Diazo-Verbindungen werden zum Teil entamidiert und zum Teil in Diphenyl-Derivate bzw. Azo-Verbindungen verwandelt. Die Reduktion der Diazo-Gruppe geht sogar teilweise bis zum primären Amin weiter.

2. Unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln kann man Buchen- und Birkenholz mit strömendem Dampf oder heißem Wasser schon bei 100° so weitgehend auslaugen, daß 25–35% aufgelöst werden. Extrahiert man bei höheren Temperaturen und Drucken, z. B. bei 130–140°, so kann man 45–48% in Lösung bringen. Nadelhölzer liefern nur etwa 30% feste Extraktstoffe. Da die Holzextrakte beim längeren Erhitzen sich unter Abscheidung eines unlöslichen Zersetzungsproduktes leicht weiter verändern, muß man sie fortlaufend wegführen und abkühlen. Der durch Zersetzung der Holzlösungen sich bildende unlösliche Stoff erwies sich überraschenderweise als Lignin. Die Lignin-Bildung erfolgt noch leichter unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien und vollzieht sich z. B. in 3 n-Salzsäure bei 85–90° schon in wenigen Augenblicken. Man erhält auf diese Weise ein hellfarbiges Reaktionsprodukt, während durch längeres Erhitzen oder mit stärkerer Säure dunkelgefärbte Lignine entstehen. Die hellen Lignine sind in Alkalien leicht löslich und enthalten 61–63% C.