

# Über das Haften von monomolekularen Filmen aliphatischer Substanzen an polierten Metalloberflächen<sup>1)</sup>

Von Dr. HANS JOACHIM TRURNIT, Friedberg/Hessen

## Einführung

Nicht nur bei dem Problem der Grenzschmierung, sondern auch bei den mechanischen Vorgängen der spanabhebenden und spanlosen Bearbeitung und Verformung von Metallen handelt es sich darum, Substanzen zu finden, die einen Film geeigneter Haftfestigkeit auf der Metalloberfläche bilden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich aliphatische Verbindungen mit einer Kettenlänge von 10–20 Kohlenstoffatomen und bestimmten polaren Endgruppen besonders hierzu eignen.

Um die Eignung einer gegebenen Substanz im Einzelfall zu bestimmen, waren bisher Testmethoden üblich, die methodisch dem fraglichen Einzelproblem möglichst angepaßt waren. Entweder braucht man dazu aber eine größere Menge Versuchsmaterial oder eine längere Versuchsdauer und diese Methoden ergeben eine ganz spezielle Antwort auf eine technische Einzelfrage. (Schutz gegen Abrieb, Korrosionsschutz, Verformungserleichterung u. s. w.). Solche technische Einzelfrage stellt sich aber meist als ein kompliziertes Gemenge wissenschaftlicher Einzelfragen heraus.

Die Beantwortung der in allen solchen Fällen grundlegenden Frage nach der Haftfestigkeit der Filme läßt sich offenbar von der Seite der reinen Filmforschung her mit Erfolg angehen. Die dort entwickelten Begriffe und Methoden legen eine Präzisierung der Fragestellung und eine Versuchsanordnung nahe, bei der mit dem Bruchteil eines Milligramms und in einer Viertelstunde reproduzierbare und technisch brauchbare Kennzahlen für die untersuchten Verbindungen gewonnen werden können. Diese Methode wird im folgenden beschrieben. Es werden einige Ergebnisse mitgeteilt, die von technischem Interesse sind und solche, die dem Gebiet der reinen Filmforschung angehören. Zum besseren Verständnis des technischen Teils wird zuerst der mehr wissenschaftliche Problemkreis umrissen.

1. *Langmuir* und Fr. *Blodgett*<sup>2)</sup> haben 1935 gezeigt, wie man durch einen Tauchprozeß kondensierte monomolekulare Filme in vielfacher Schichtfolge auf feste Träger (Glas, Metall, Kunststoff) aufbringen kann. Seitdem ist sehr viel über die Entstehungsbedingungen und die mannigfache Anwendbarkeit solcher Aufbaufilme gearbeitet worden<sup>3)</sup>. Schon in ihrer ersten Arbeit betonen *Langmuir* und *Blodgett*, daß das Aufbringen der ersten Schicht je nach der Art des Trägers und der übrigen Bedingungen (Ionenart und -gehalt sowie pH des Substratwassers, Temperatur usw.) oft große Schwierigkeiten macht, während dann die weiteren Schichten unabhängig von der Trägeroberfläche aufziehen. Bei all diesen Untersuchungen wurde immer mit stark komprimierten Filmen, d. h. schon auf der Wasseroberfläche vertikal orientierten, eng zusammengedrängten und geordneten Molekülen, also quasi zweidimensionalen Krystallen (meist aus Erdalkali-stearat) gearbeitet.

Je nach den Bedingungen zieht nun nur bei jedem Eintauchen, oder beim Ein- und Austauchen oder nur beim Austauchen eine Filmschicht auf. *Langmuir* hat dafür die Bezeichnung X-, Y- und Z-Film eingeführt<sup>4)</sup>. Nachdem er erst angenommen hatte, daß bei den X- und Z-Filmen die polaren Enden der Moleküle in jeder Schicht vom Träger weg, bzw. zum Träger hin orientiert seien und bei den Y-Filmen alternierend in einer Schicht zum Träger hin, in der nächsten vom Träger weg, zeigten

später Röntgendiagramme<sup>5)</sup> solcher Aufbaufilme, daß alle drei Sorten im Inneren gleichgebaut sind und zwar mit alternierend gegenständig orientierten Schichten (Y-Typ).

Als die vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde, waren mir eine Reihe von Arbeiten bekannt, die sich mit dem Mechanismus des Aufziehens der ersten Schicht befaßten<sup>6)</sup>. Aus ihnen ergab sich etwa folgendes Bild: Wenn man eine saubere, polierte Trägerplatte aus filmbedecktem Wasser langsam herauszieht, wird Film von der Platte mit hochgenommen, bleibt aber beim Wiedereintauchen nur dann an der Platte haften (geht also mit ins Wasser hinein), wenn – von anderen Vorbedingungen abgesehen – der sogen. Bauschub (der zweidimensionale Randdruck, unter dem der Film beim Tauchen der Platte steht) eine bestimmte Mindestgröße von etwa 20–30 Dyn/cm hat. Andernfalls schwimmt er von der Platte zurück auf die Wasseroberfläche. Das wurde folgendermaßen gedeutet: Bei kleinem Schub, also schlecht oder garnicht vororientiertem Film haften beim Auftauchen wohl einige Moleküle an der Metalloberfläche fest, die meisten aber nur locker oder garnicht und schwimmen leicht wieder ab. Bei hochkomprimiertem, also gut vororientiertem Film dagegen legt sich dieser wie eine feste Platte über die Mikro-Unebenheiten des Trägers hinweg und ist an dessen Gipelpunkten, die ja nach *Tammann* die aktiven Punkte sind, fest verankert. Die dabei an der Untlage garnicht oder nur locker haftenden Moleküle werden durch die Nebenvälenzkräfte des makroskopisch - zweidimensionalen Krystallverbandes an ihrem Ort fixiert. Auf eine solche erste Schicht<sup>7)</sup> ( $B_1$ ) können nun relativ leicht weitere Schichten aufgebaut werden. In diesen Arbeiten wurde nicht auf die Frage eingegangen, was mit den wenigen festhaften Molekülen, die beim Austauchen unter geringem Schub an der Platte haften sollten, beim Wiedereintauchen geschieht.

## Experimenteller Teil

Es lag nun nahe, zur Lösung der technischen Aufgabe (Gewinnung einer geeigneten Kennzahl für die Haftfestigkeit einer bestimmten Substanz auf einer bestimmten Oberfläche) folgendermaßen vorzugehen: Ein Filmtröpfchen wird mit einem Schubgeber (meßbar beweglicher, filmbegrenzender Barren) und mit einem Schubmesser geeigneter Bauart ausgerüstet. In das Substrat wird die Metallprobe als kleine, hochgereinigte Platte (Größe und Form eines mikroskopischen Objektträgers) eingehängt, dann auf das Substrat die fragile Substanz gespreitet und nun der Schub durch Einengen des Films – bei dauerndem langsamen Ein- und Austauchen der Platte – langsam so weit erhöht, bis beim Wiedereintauchen der Film gerade haftet, d. h. nicht wieder aufs Wasser zurück schwimmt. (Das Zurückschwimmen macht sich am Schubmesser sofort als Schubanstieg bemerkbar). Dieser kritische Schub ist offenbar c. p. ein exaktes, empirisches Maß für die Haftfestigkeit und es hat sich gezeigt, daß die Werte gut reproduzierbar sind, bzw. daß man an ihrer Änderung geringe Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit des Trägers oder des Substrates genau verfolgen kann. Bild 1 gibt das Schema der Versuchsanordnung wieder.

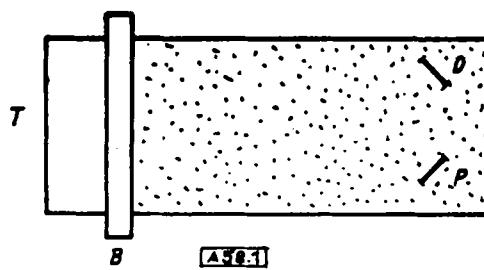


Bild 1

Schema der Versuchsanordnung

T = Filmtröpfchen von oben gesehen, B = Barren, durch dessen Bewegung nach rechts der Film eingesaugt, der Schub vergrößert wird, P = der Querschnitt der Probeplatte, D = der Querschnitt des Deckglases vom Schubmesser.

<sup>1)</sup> Die Untersuchungen wurden 1944/45 in Zusammenarbeit mit den Höchster Farbwerken (Schmierstoffabteilung) durchgeführt. Herrn Dr. H. Lange und Herrn Dr. Pensek bin ich für Überlassung von Material und anderweitige Unterstützung der Arbeit sowie für manche anregende Diskussion zu herzlichem Dank verpflichtet. Fr. E. Freytag hat einen Teil der Versuche mit großem Fleiß und Sorgfalt durchgeführt. Vgl. auch H. J. Trurnit, Z. Naturforsch., 2, 258, 267 [1947].

<sup>2)</sup> J. Langmuir u. K. Blodgett, Kolloid-Z. 73, 257 [1935]; J. Amer. Chem. Soc. 57, 1007 [1935].

<sup>3)</sup> Eine Zusammenfassung der gesamten Literatur und Hinweise auf technische Einzelheiten und Nomenklatur findet sich bei H. J. Trurnit, Über monomolekulare Filme usw., in Band 4 der "Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe"; Springer, Wien 1946.

<sup>4)</sup> Unter „Film“ wird in diesem besonderen Fall nicht die Einzelschicht, sondern die Gesamtmenge der übereinandergebrachten Schichten verstanden.

<sup>5)</sup> Holley u. Bernstein, Physic. Rev. 52, 525 [1937].

<sup>6)</sup> Siehe Abschnitt 23 und 24 der unter \*) zitierten Arbeit.

<sup>7)</sup> Langmuir nennt jede beim Eintauchen entstehende Schicht eine A-Schicht, jede beim Austauchen anziehende Schicht eine B-Schicht. Die erste auf einer Metall- oder Glasplatte haftende Schicht ist immer eine B-Schicht.

Als Schubmesser wurde ein *Le Comte du Nouysches Tensiometer* (von der Firma Krüss in Hamburg) verwendet, das durch einige Veränderungen dem Verwendungszweck angepaßt wurde. An Stelle des gelieferten Torsionsdrahtes wurde ein solcher aus Stahl von 0,2 mm Durchm. eingesetzt, um einen geeigneten Meßbereich zu bekommen. An Stelle des Platinringes wurde ein kleiner Halter aus Platinendraht eingesetzt, der ein mikroskopisches Deckgläschchen in vertikaler Haltung fixiert, das leicht ausgewechselt werden kann. (Methode von *Wilhelmy*<sup>4)</sup>). Dieses vertikale Glasplättchen ist das eigentliche Meßorgan, es wird bei Berührung seiner unteren Kante mit der Wasseroberfläche umso tiefer ins Wasser hinein gezogen, je höher die Oberflächenspannung, also je geringer die Filmdichte auf dem Wasser ist. Das Meßgerät ist mit einer optisch projizierten Nullmarke versehen und gestattet in der beschriebenen Anordnung Schubänderungen von  $\pm 0,2$  Dyn/cm zu beobachten. — Die Probeplatte konnte mittels einer Vertikalspindel auf und ab bewegt werden und zwar um einen auf Millimeter ablesbaren Betrag. Der schubgebende Barren lief ebenfalls mit einem Zeiger an einer Millimeterskala (mit Nonius) vorbei. Der Trog hatte eine Breite von 15 cm und eine Arbeitslänge für den filmbedeckten Teil von 30 cm. Die zu spreitenden Substanzen wurden in benzolischer Lösung auf die Wasseroberfläche gebracht.

### Ergebnisse

Von vielen für technische Zwecke gewonnenen Einzeldaten, soll hier nur eine Gruppe von Ergebnissen in Diagrammform wiedergegeben werden, die das Wesentliche zeigt. (Bild 2). Als Oberfläche wurde bis auf den vermerkten Fall (Phosphorbronze) hier immer poliertes, elektrolytisch niedergeschlagenes Chrom verwendet, weil Chrom-Oberflächen sehr gut definiert und konstant sind. Als Substrat diente aus Quarz doppelt destilliertes Wasser, dem zur pH-Einstellung HCl bzw. NaOH zugegeben wurde. Die Versuchstemperatur lag zwischen 14 und 18°. Die verwendeten Substanzen sind:

ER — eine Mischung von 65% Mepasin-sulfamidoessigsäure mit 35% unverändertem Mepasin.

AE — eine Mischung von 80% Mepasinsulfamid mit 20% Disulfamid.

Hö — eine Mischung von 35% Mepasin-sulfamidoessigsaurem Natrium mit 15% Mepasinsulfamid und 50% unverändertem Mepasin.

Mepasin ist ein Schnitt von den beim Fischer-Tropsch-Verfahren anfallenden höheren Paraffinen mit einer mittleren Kettenlänge von etwa 15 Kohlenstoffatomen. Die Molekulargewichte der substituierten Bestandteile liegen also um 300 herum.

Die Diagramme des Bildes 2 sind folgendermaßen zu lesen: Die über der Nulllinie stehenden Striche geben in willkürlichen,

<sup>4)</sup> Poggendorfs Annalen 119, 186 [1863]; vgl. auch Harkins u. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2189 [1937]. Dort werden die Theorie der Methode gegeben und die Vor- und Nachteile abgewogen.

aber in den einzelnen Diagrammen gleichem Maßstab die beim Austrauchen der Platte aufziehende Menge Film und zwar als Abnahme der Filmfläche auf dem Wasser gemessen. (Die Platte wurde immer um das gleiche Stück gehoben und gesenkt). Die nach unten weisenden Striche geben im gleichen relativen Maß die beim Eintauchen auf das Wasser zurückgehende Filmfläche an. Das Ein- und Austrauchen wurde jeweils solange fortgesetzt, bis zum erstenmal beim Wiedereintauchen gar kein Film auf das Wasser zurückging. Dieser Punkt ist dann durch einen kleinen Vertikalstrich am Ende des Diagramms markiert. Fehlt dieser, so bedeutet das, daß auch bei immer weiterer Schubsteigerung (bis zum Kollaps des Films) kein Haften stattfand. Die Zahlen an der Nulllinie bedeuten den bei dem betreffenden Hub eingestellten Schub. Dieser wurde nach jedem Eintauchen um ein bis zwei Dyn/cm erhöht. Außer den Anfangs- und einigen Zwischenwerten ist jeweils nur der Endwert, der oben erläuterte kritische Schub markiert. Bei den Versuchen, bei denen kein Haften gefunden wurde, ist der Endschub ebenfalls markiert.

Die Diagramme zeigen, daß die Säure ER für Chrom offenbar eine ideale Oberflächenaffinität besitzt. Sie haftet bei allen drei pH-Werten, am besten bei pH 8,5, nämlich schon bei 6–7 Dyn/cm. Das Amid E dagegen haftet in keinem Fall. Die Mischung beider haftet erst bei höheren Schüben, bei pH 7 erst kurz vor dem Kollaps. Das Bohrmittel Hö, das außer dem Na-Salz der Säure ER noch Amid enthält, haftet im sauren Gebiet relativ gut, im neutralen garnicht auf Chrom, dagegen recht gut auf Phosphorbronze. All diese Werte sind bis auf 1–2 Dyn reproduzierbar. Auf diese Art wurden eine große Reihe von Substanzen und Metallen untersucht und z. T. technisch gut verwertbare Ergebnisse erzielt. Die Methode ist so einfach, daß sie auch von einer angelernten Hilfskraft bald sicher beherrscht wird.

Da es sich bei den hier verwendeten Substanzen, die ja Gemische aus technischen Synthesen darstellen, nicht um definierte Körper handelt (ungleichmäßige Kettenlänge und nicht nur endständig substituiert), wurden zusätzliche eingehendere Untersuchungen mit der Standardsubstanz für solche Versuche, mit Stearinäure, auf Chrom angestellt. Es sollten dadurch die Ergebnisse der vorerwähnten Arbeiten anderer Autoren geprüft und wenn möglich erweitert werden. Es hat sich dabei eine weitgehende Klärung des A-B-Mechanismus (wie wir die Frage nach der Ursache der Bildung von X-, Y-, oder Z-Filmen nennen wollen) ergeben, soweit er vom Schub oder dem Substrat abhängig ist. Auch von diesen Ergebnissen seien nur einige typische Beispiele wiedergegeben. (Vgl. die folgende Seite, Bild 3).

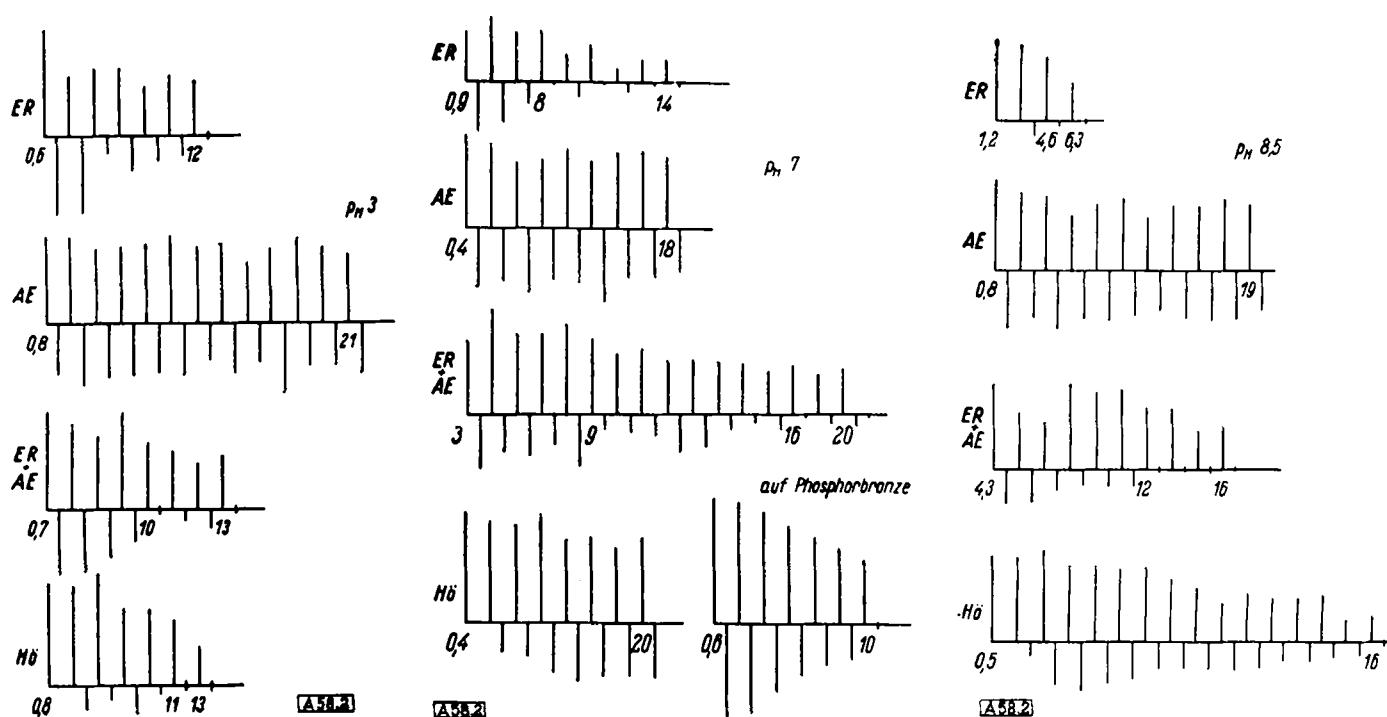


Bild 2

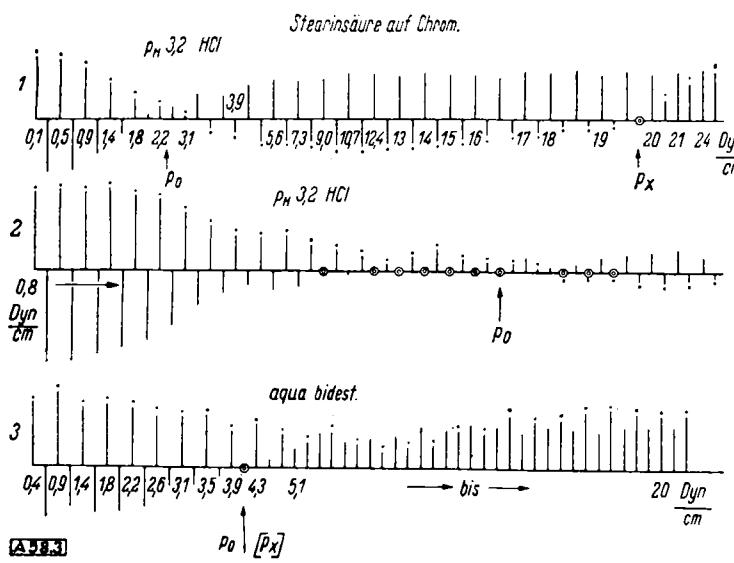


Bild 3

Das erste Diagramm in Bild 3 zeigt das Verhalten von Stearinsäure beim Aufziehen auf eine Chrom-Oberfläche. Die Darstellungsart ist die gleiche, wie in Bild 2. Nur sind in Bild 3 noch alle Strichmarken, die einem Aufwärtsbewegen (Austauchen der Chromplatte) zugeordnet sind, mit einem Punkt am Ende des Striches versehen. Wenn also z. B. ein Punkt unter einem nach abwärts gerichteten Strich steht, bedeutet das, daß beim Austauchen der Platte Film aufs Wasser zurück geht. Man liest aus dem Diagramm folgendes ab: Beim ersten Austauchen der Platte zieht Film auf, beim nächsten Eintauchen geht ein großer Teil, aber nicht alles, wieder aufs Wasser zurück. Das wiederholt sich bei den folgenden Malen. Die Platte hält immer etwas mehr Filmsubstanz zurück, bedeckt sich also langsam. Entsprechend wird, wie man sieht, die beim Austauchen aufziehende Menge von Hub zu Hub kleiner bis beim Wiedereintauchen unter einem Schub von 1,8 Dyn/cm nicht nur kein Film mehr abgeht, sondern sogar etwas aufzieht. Bei den folgenden Hüben wird die beim Austauchen aufziehende Filmmenge immer geringer, während die beim Eintauchen aufziehende Menge wächst. Oberhalb 3 Dyn/cm sind dann die Verhältnisse umgekehrt wie zu Anfang, d. h. beim Eintauchen zieht Film auf und beim Austauchen geht ein Teil davon wieder aufs Wasser zurück. Es bildet sich die 2. Schicht auf der Platte. Zwischen 19 und 20 Dyn/cm wird dann ein Zustand erreicht, wo nur beim Eintauchen Film aufzieht, beim Austauchen dagegen keinerlei Filmtransport stattfindet. Bei weiterer Schubsteigerung zieht bei jedem einzelnen Hub dann Film auf, beim Austauchen zunächst noch unvollständig. Von 24 Dyn/cm ab ist dann die beim Ein- und Austauchen aufziehende Menge gleich und das bleibt so bis zu dem höchsten Schub, den der Film unter den betreffenden Temperatur und Substratbedingungen noch aushält.

Wenn man diesen Sachverhalt mit den von Langmuir benützten Ausdrücken beschreiben will, kann man sagen, daß zu Anfang unvollständiger Z-Film entsteht (Aufziehen der Schichten nur beim Austauchen), im mittleren Teil des Diagramms unvollständiger X-Film (Aufziehen der Schichten nur beim Eintauchen) und schließlich bei hohen Schüben Y-Film. Zwischen 1,8 und 3,1 Dyn/cm liegt ein kleines Schubgebiet, in welchem unter den übrigen vorliegenden Bedingungen sich unvollständig Y-Film bildet. Wenn man sich die Endpunkte der Eintauchlinien und die der Austauchlinien jeweils durch einen Kurvenzug verbunden denkt, so schneiden sich die beiden Kurvenzüge etwas oberhalb 2,2 Dyn/cm oberhalb der Nulllinie. Durch geringe pH- oder Ionenänderung im Substrat kann man es erreichen, daß sie sich auf der Nulllinie schneiden. Es erfolgt dann weder beim Ein- noch beim Austauchen ein Filmtransport. Es besteht dann zwischen den haltenden und lösenden Kräften an der Grenzlinie Wasser/Luft/Platte gerade Gleichgewicht. Diesen Punkt bezeichnen wir mit  $P_0$ . — Der mit  $p_x$  bezeichnete Punkt zwischen 19 und 20 Dyn/cm ist derjenige, bei dem normaler, vollständiger X-Film entsteht.

Das Diagramm 2 des Bildes 3 zeigt, daß man auch ohne Schubsteigerung schon bei sehr geringem Schub (0,8 Dyn/cm) eine Bedeckung der Platte mit Film bekommt, nur ist eine größere Anzahl von Hüben dazu erforderlich. Der Wechsel zum Aufziehen einer 2. Schicht kommt schließlich auch bei diesem geringen Schub.

Wenn man als Substrat Leitfähigkeitswasser ohne Zusatz benutzt (Bild 3, Diagramm 3), zeigt sich ein ganz neuartiges, bisher nicht beobachtetes Verhalten. Es handelt sich wieder um Stearinsäure und Chrom-Oberfläche, der Schub wird wieder wie bei dem in Diagramm 1 dargestellten Versuch von Doppelhub zu Doppelhub gesteigert. Man findet nun, daß der Mittelteil von Diagramm 1 fortfällt, also der Abschnitt zwischen  $P_0$  und  $p_x$ . Die beiden Punkte fallen (bei etwa 4 Dyn/cm) zusammen und rechts davon bekommt man schon, wenn auch zunächst unvollständigen, Y-Film. Dabei zeigt sich im Gegensatz zu Diagramm 1 die Eigenart, daß bei höheren Schüben beim Austauchen mehr Film aufzieht, als beim Eintauchen. Ein Stearinsäurefilm verträgt nun auf reinstem Wasser nicht so hohen Schub, wie auf Wasser vom pH 3, er wird kurz oberhalb 20 Dyn/cm instabil. Die in Diagramm 1 rechts nicht mehr eingezeichnete Fortsetzung des Versuches verläuft dagegen so, daß oberhalb 24 Dyn/cm bis nahe an den Kollapsdruck von über 40 Dyn/cm heran die beim Ein- und Austauchen aufziehenden Filmmengen gleich groß sind und diese — als Filmmenge auf dem Wasser gerechneten — Flächenwerte gleich sind der durch die Wasseroberfläche hindurch getauchten Plattenoberfläche. Dieses Flächenverhältnis  $A_w/A_p$  ( $A_w$  = transportierte Filmmenge als Fläche auf dem Wasser gemessen,  $A_p$  = getauchte Plattenfläche) ist also für normalen Y-Filmbau auf saurem Substrat bei hohem Schub gleich Eins für das Ein- und Austauchen. Die Strichhöhe bei 24 Dyn/cm in Diagramm 1 ist also ein relatives Maß auch für  $A_p$ . Wenn nun bei den ersten Austauchhüben eines Versuches  $A_w$  größer als  $A_p$  ist, bedeutet das offenbar, daß die bei kleinem Schub ja lose verteilt auf dem Wasser liegenden Moleküle im Moment des Aufziehens auf die Trägerplatte zusammenrücken oder aber, daß die wirkliche molekulare Oberflächengröße des Trägers größer ist, als die geometrische. Es ist möglich, daß bei einer entsprechend gerichteten Weiterentwicklung dieser Technik, sich ein Meßverfahren für die wirkliche Oberflächengröße einer Trägeroberfläche ergibt. Ein Hinweis in dieser Richtung erscheint jetzt schon gerechtfertigt: Wenn man vom ersten Hub an eine fortlaufende Flächenbilanz macht, d. h. die nach jedem Auf- und Ab-Hub auf der Platte verbleibenden Filmreste zusammenzählt, findet man, daß bei  $P_0$ , wenn also die Platte „vollständig“ von der ersten Schicht bedeckt ist und die 2. Schicht aufzu ziehen beginnt, diese Flächensumme den 2–3fachen Wert von  $A_p$  hat.

All diese einzelnen, aus den Diagrammen abgelesenen Einzelergebnisse ergeben nun zusammen eine Vorstellung von dem Mechanismus des Aufziehens der ersten Schicht, die von der bisher entwickelten (s. o.) abweicht, bzw. sie ergänzt und differenziert. Die beim Austauchen unter geringem Schub an der Platte fest haftenden Molekülen (also diejenigen, die beim folgenden Eintauchen haften bleiben), sitzen offenbar an den besonders aktiven Stellen der Oberfläche. Diese werden dadurch abgesättigt. Die beim nächsten Hub fest haftenden Molekülen, denen für ihre Verankerung also nur noch weniger aktive Stellen zur Verfügung stehen, benötigen offenbar zu ihrer Verankerung außer der Bindung durch die Unterlage noch seitliche — Nebenvalenzmäßige — Bindungskräfte von Seiten der beim ersten Hub schon verankerten Molekülen. Das geht so fort, bis die Platte auf ihrer gebirgigen Mikrooberfläche mit einem unregelmäßigen, höchstens in kleinen Bereichen orientierten „Belag“ von Filmmolekülen bedeckt ist. Dieser Belag ist aber im wesentlichen so beschaffen, daß die apolaren Molekeln nach außen zeigen, also die Bedingungen für das Aufziehen einer zweiten, umgekehrt orientierten Schicht vorhanden sind.

Daß diese Bindung der ersten Schicht nicht gleich beim ersten Austauchen, sondern stufenweise erfolgt, kann nur bedeuten, daß die Verankerung unmittelbar an der Grenzlinie Wasser/Platte/Luft erfolgt.

Das eigenartige Verhalten beim Aufziehen eines auf Leitfähigkeitswasser gespreiteten Films ist offenbar so zu deuten, daß in sehr ionenarmem Substrat die Bindungskräfte der apolaren Oberfläche der ersten Schicht ausreichen, die Moleküle der 2. Schicht auch bei geringem Schub gleich fest zu verankern, daß dagegen (Diagramm 1) bei größerem Ionengehalt merklich Ionen adsorbiert werden und die Verankerung bei der Bildung der 2. Schicht erschweren.

Diese Untersuchungen sollen so bald als möglich weitergeführt und verfeinert werden, da die Methodik sehr ergiebig zu sein scheint. Vor allem erscheint es möglich, quantitative Aussagen über die Bindungskräfte in sehr übersichtlicher Weise zu gewinnen.

#### Bemerkung zum Abschluß

Zwei Jahre nach Abschluß dieser Untersuchung erhalte ich jetzt durch die Freundlichkeit der Verfasserin eine Arbeit von Fr. Line Denard in Paris von 1939, um die ich mich seit 6 Jahren vergeblich bemüht hatte<sup>1)</sup>. In dieser sehr interessanten Arbeit bearbeitet die Verfasserin das hier uns vorliegende Problem und be-

dient sich einer ganz ähnlichen Methode. Nur ist ihre Filmwaage etwas unempfindlicher (Modell mit vertikalem Torsionsdraht nach Guastalla). Sie beginnt ihre Versuche mit einem Eintauchhub und kommt dadurch zu Ergebnissen, die sich mit den unsrigen nicht ohne weiteres vergleichen lassen. Es entspricht den Eigenarten des untersuchten Systems aber besser, mit einem Austauchhub zu beginnen. Als Flächenverhältnis definiert sie den reziproken Wert des hier definierten. Aus den von ihr gefundenen sprungweisen Veränderungen des Flächenverhältnisses mit wachsendem Schub leitet sie interessante Parallelen zu den verschiedenen Kry stallmodifikationen der festen Stearinsäure ab. In diesem Teil geht ihre Arbeit über die hier vorliegende hinaus. Ein Teil ihrer Befunde deckt sich mit unseren (das Verhalten links und rechts von Px). Unsere Befunde über das Aufziehen der ersten Schicht (links von Po) sind dagegen neu. Ebenso die über das Verhalten bei konstantem niedrigem Schub und das Verhalten auf Leitfähigkeitswasser. (Fr. Denard arbeitete auf I/100 n HCl).

Eingeg. am 10. Juli 1947. [A 58].

<sup>1)</sup> Line Denard, J. Chim. physique 36, 210 [1939].

## Beiträge zur Oxydation von Cellulose mit Stickstoffdioxyd (Auszug)\*

Von Dr. OSKAR PFEIFFER, Darmstadt

K. Maurer<sup>1)</sup> fand mit G. Reiff den von ihm mit G. Drefahl<sup>2)</sup> an monomeren Zuckern erprobten Reaktionstyp der endständigen Oxydation unter Erhaltung der Carbonyl-Gruppe durch Anwendung von Stickstoffdioxyd ( $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ) auch an dem' Polysaccharid Cellulose bestätigt. Die bevorzugt auf die primäre Alkohol-Gruppe „gerichtete“ Oxydation führt zu  $\text{NO}_2$ -Oxycellulosen von Polyglucuronsäure-Charakter. Diese Feststellung von Maurer und die Angaben über charakteristische Eigenschaften der  $\text{NO}_2$ -Oxycellulosen stimmen im Wesentlichen mit den Ergebnissen der grundlegenden Arbeiten von E. C. Yackel und W. O. Kenyon<sup>3)</sup> und C. C. Unruh u. Kenyon<sup>4)</sup> überein. Unruh und Kenyon<sup>5)</sup> stellen in einem historischen Überblick über die Bildung und Eigenschaften oxydierter Cellulosen den neuesten Stand der Erforschung der Natur der  $\text{NO}_2$ -Oxycellulosen, die sie Celluronsäuren nennen, dar. Bis auf die allgemeine Angabe, daß selbst Produkte mit hohem Carboxyl-Gehalt Faserstruktur bewahren, ist über die Gebrauchs-eigenschaften dieser Fasersäuren nichts Genaues ausgesagt worden.

Gleichzeitig und parallel mit den Untersuchungen von Maurer haben O. Pfeiffer u. Mitarbeiter u. D. Krüger die Oxydation von Fasern aus regenerierter Cellulose mit Stickstoffdioxyd unter besonderer Berücksichtigung der textilen Auswirkung durchgeführt. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten, die als Beiheft dieser Zeitschrift erscheinen werden, wird im folgenden zusammenfassend berichtet.

### I. Reaktionsverlauf und Fasereigenschaften (Dr. O. Pfeiffer u. Mitarb.)

Die Oxydation von Fasern aus regenerierter Cellulose mit Stickstoffdioxyd wurde am Ausgangsmaterial Zellwolle statisch im Exsiccator, mit Bewegung des Fasermaterials in der Sulfidertrommel, in Durchströmungsversuchen und mit Gasumwälzung im geschlossenen System in einer Großapparatur durchgeführt.

Die Abhängigkeit textil wichtiger Eigenschaften von den Reaktionsbedingungen, welche die Bildung von Carboxyl-Gruppen einerseits und den Ablauf faserschädigender Nebenreaktionen andererseits bestimmen, und die Zusammenhänge zwischen den Kennzahlen der  $\text{NO}_2$ -Oxydationsprodukte aus Zellwolle („Carbozell“ genannt) werden in Tabellen, Diagrammen, Röntgen- und Mikroaufnahmen dargestellt. Die Bildung von Carboxyl-Gruppen

wird durch die  $\text{NO}_2$ -Konzentration und nicht durch das Molverhältnis bestimmt.

Die typischen Abbaumerkmale wie Festigkeitsabfall, Sprödigkeit, hohe Kupferzahl, niedriger Polymerisationsgrad, und die charakteristische Beeinflussung des Quellwertes lassen die neben der Carboxylierung einhergehende Hydrolyse durch die sich aus der Faserfeuchtigkeit und dem Reaktionswasser bildende Sal-petersäure erkennen, für deren Menge Zahlenbeispiele gegeben werden. Alle Carbozellprodukte weisen einen geringen Stickstoffgehalt auf, der darauf schließen läßt, daß eine oberflächliche Nitrierung stattfindet.

Der textilen Ausnutzung der herabgesetzten Quellung und der wasserabweisenden Eigenschaft der Carbozellprodukte sind durch die Einbuße an Festigkeit Grenzen gezogen.

Die hochcarboxylierten Produkte haben trotz Erhaltung der Faserstruktur wegen ihrer starken Faserschädigung und hohen Alkalilöslichkeit keine textile Bedeutung. Der krystalline Verband wird nach Röntgendiagrammen von einem Carboxylierungsgrad von ca. 30% an aufgehoben.

Die heterogene Reaktion zwischen der Zellwolle und dem gasförmigen Stickstoffdioxyd ist nicht als einheitliche, gerichtete Oxydation nach Art des von K. Maurer an einfachen Zuckern aufgefundenen Reaktionstyps anzusehen und wird von einer Säure-hydrolyse überlagert.

### II. Salzbildung und andere Eigenschaften der $\text{NO}_2$ -Oxycellulosen (Dr. Deodata Krüger†)

Mit dem Ziel einer textiltechnischen Anwendung wurden Art und Umfang der Reaktion der Carboxyl-Gruppen in den  $\text{NO}_2$ -Oxycellulosen aus Zellwolle mit Kationen und der Einfluß der Salzbildung auf die Eigenschaften untersucht.

Zur Erfassung der Veränderungen, die Carbozellprodukte bei der Säurebehandlung zur Herstellung kationfreien Ausgangsmaterials für die Salzbildung erleiden, wurden Untersuchungen über die Einheitlichkeit und das allgemeine chemische Verhalten des Carbozells gegenüber den Reagenzien, die bei der Herstellung der Salze und bei der Bestimmung der chemischen Kennzahlen angewandt werden, ausgeführt. Sie ergaben Grenzen der Möglichkeit, oxydativ veränderte Cellulosen hinsichtlich Kettenlänge und Zahl der reduzierenden und der oxydativ gebildeten sauren Gruppen zu charakterisieren.

Die  $\text{NO}_2$ -Oxycellulosen weisen außer Uronsäure-Gruppen noch andere oxidative Veränderungen auf. Die Gegenwart echter Aldehyd- und Keto-Gruppen wurde nachgewiesen. Die hohe Em-

\* Die vollständige Arbeit erscheint demnächst als Beiheft (Nr. 55) dieser Zeitschrift. Umfang ca. 88 Seiten mit 32 Abbildungen und 28 Tabellen. Bestellungen an Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr., Hauptstr. 127

<sup>1)</sup> J. makromol. Chem. 1, 27 [1943].

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 1489 [1942].

<sup>3)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 64, 121 [1942].

<sup>4)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 64, 127 [1942].

<sup>5)</sup> Text. Res. J. 16, 1 [1946].