

Über die Ausbreitung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf festen Oberflächen

Von

R. HERZOG

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. 4. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 4. 1938)

Vor einigen Jahren fanden KIRCHNER¹, TAYLOR-JONES², TRILLAT³ sowie FINCH, QUARRELL und WILMAN⁴ bei Strukturuntersuchungen von vielen Metallen, sowie von Cellulose mittels Elektronenbeugung das Auftreten zusätzlicher Beugungsringe, die bei den Untersuchungen durch Röntgenstrahlen fehlten. MARK, MOTZ und TRILLAT⁵ sowie TRILLAT und MOTZ^{6, 7} konnten zeigen, daß diese Ringe von oberflächlichen Verunreinigungen herrühren, die vermutlich fettartiger Natur sind. TRILLAT³ machte die Beobachtung, daß Folien, die unmittelbar nach der Herstellung rein waren, nach Ablauf einiger Stunden, Tage, ja Wochen, die zusätzlichen Ringe zeigten. Dies legt die Frage nahe: Wie kommen die Verunreinigungen auf die Folie? Folgende drei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten bestehen hierfür: Erstens ist es möglich, daß die Verunreinigung schon bei der Herstellung auf die Folie gebracht wurde, jedoch flüchtig oder amorph war und erst im Lauf der Zeit kristallisierte. Zweitens können sich Fettdämpfe aus der Luft auf die Folien niederschlagen, und dort eine nur wenige Moleküle starke kristallinische Schichte bilden, die Anlaß zum Auftreten der zusätzlichen Beugungsringe gibt. Drittens ist es möglich, daß die Verunreinigungen

¹ F. KIRCHNER, *Naturwiss.* **22** (1931) 463; *Erg. Exakt. Naturwiss.* **11** (1932) 64.

² F. TAYLOR-JONES, *Philos. Mag.*, **16** (1933) 793, 953; **18** (1934) 291.

³ J. J. TRILLAT, *Extr. d. Comptes rendus du 13. Congr. Chimie Industr.* **24. Sept. 1933**; *C. R. Acad. Sci. Paris* **198** (1934) 1025.

⁴ G. I. FINCH, A. G. QUARRELL and H. WILMAN, *Trans. Faraday Soc.* **31** (1935) 1051.

⁵ H. MARK, H. MOTZ und J. J. TRILLAT, *Naturwiss.* **20** (1935) 319.

⁶ J. J. TRILLAT et H. MOTZ, *C. R. Acad. Sci. Paris* **200** (1935) 1466.

⁷ J. J. TRILLAT et H. MOTZ, *Trans. Faraday Soc.* **31** (1935) 1127.

durch Berühren oder dergleichen auf den *Träger* der Folie gebracht wurden und sich sodann durch einen oberflächlichen Diffusionsvorgang über die Folie ausgebreitet haben.

Diese letzte Möglichkeit erweckte großes Interesse, da es schien als könnte man durch Untersuchung des Ausbreitungsvorganges von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf festen Oberflächen einen Einblick in die Art des Diffusionsvorganges erhalten. Nach MARK und MOTZ⁸ kann man diesen entweder als völlig frei betrachten oder annehmen, daß die wandernden Moleküle an gewissen Stellen der Oberfläche zeitweise festgehalten werden und nur zwischen zwei solchen Rastplätzen frei diffundieren. Die von MARK und MOTZ beobachtete Tatsache, daß jene aliphatischen Kohlenwasserstoffe die aktive Gruppen wie COOH, OH etc. enthalten, auf Metallen eine langsamere Ausbreitung zeigen als auf Cellulose, ließ die letzte Annahme als wahrscheinlich erscheinen. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit könnte zur Entscheidung, welche der beiden Vorstellungen richtig ist, verwendet werden, doch war diese Untersuchung aus später zu besprechenden Gründen nicht möglich.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche legten die Annahme nahe, daß eine Ausbreitung von *festen* Stoffen auf festen Oberflächen überhaupt nicht stattfindet, sondern bloß *flüssige* Stoffe die Oberflächendiffusion zeigen. Diese flüssigen Stoffe geben jedoch keinen Anlaß zum Auftreten einer Elektronenbeugungsfigur, auch dann nicht, wenn sie in sehr dünner Schichte vorhanden sind. Erst wenn diese Flüssigkeiten soweit abgekühlt werden, daß Kristallisation auftritt, werden die Beugungsringe sichtbar.

MARK und MOTZ⁸ beobachteten die interessante Tatsache, daß Mischungen von Substanzen verschiedener Kettenlänge rascher diffundieren und leichter kristallisieren als reine Substanzen. Zur Deutung dieses Sachverhaltes entwickelten sie folgendes Bild. Erstens bilden die kleineren Moleküle auf der festen Oberfläche eine Art Gleitschichte, auf der die großen Moleküle sich rascher bewegen können als auf der festen Unterlage; zweitens bilden die großen Moleküle wieder leichter Kristallisationskerne und erleichtern so die Bildung einer durch Elektronenbeugung nachweisbaren Schichte. Dieser Sachverhalt erklärt sich viel zwangloser folgendermaßen: Aus der oben angeführten Zusammenfassung der

⁸ H. MARK and H. MOTZ, Chemical Engineering Congress of the World Power Conference 1936.

Versuchsergebnisse folgt, daß bei konstanter Temperatur nur dann ein beobachtbarer Effekt auftreten kann, wenn ein fester Stoff in einem flüssigen Lösungsmittel gelöst ist und in diesem sowie mit diesem an die Beobachtungsstelle diffundiert. (Dies entspricht der Gleitschichte.) Hier wird eine Verdampfung der Schichte stattfinden, wobei das Lösungsmittel rascher verdampft als die gelöste Substanz; diese wird sich nun anreichern und schließlich auskristallisieren.

Durch diese Betrachtung des Ausbreitungsvorganges wird es verständlich, daß reine Substanzen, die bei der Untersuchungstemperatur entweder flüssig oder fest sind, gar keinen Effekt geben. Ein solcher ist nur dann zu beobachten, wenn Gemische von Substanzen verschiedener Kettenlänge verwendet werden, die teils flüssig und teils fest sind.

Bei den vorliegenden Untersuchungen bestand die Hauptschwierigkeit in der Tatsache, daß die käuflichen aliphatischen Kohlenwasserstoffe Gemenge von Substanzen verschiedener Kettenlänge und daher verschiedener Schmelzpunkte sind, und deren quantitative Trennung nur sehr schwer möglich ist. Da zum Nachweis durch Elektronenbeugung schon ganz dünne Schichten genügen, sind bereits geringste Verunreinigungen im Stande, einen Effekt vorzutäuschen. Diese Präparatfrage ist auch der Hauptgrund, weshalb bisher keine quantitativen Ergebnisse gewonnen werden konnten.

Außerdem ist es jedoch auch sehr schwierig, die Temperatur auf der Folie, sowie auf dem Träger konstant zu halten und zu messen. Namentlich auf der Folie selbst ist die Temperatur durch einen Gleichgewichtszustand gegeben, zwischen Strahlungsausgleich mit der Umgebung, Wärmeleitung gegen den Halter, und Wärmeabgabe des Kathodenstrahls. Eine Messung und dauernde Kontrolle dieser Temperatur, die auf der Folie noch dazu von Stelle zu Stelle verschieden ist, ist praktisch unmöglich. Größeren Erfolg verspricht hier eine Untersuchung nach der Reflektionsmethode.

Außerdem bedecken sich namentlich Metallfolien, wie bereits MARK und MOTZ⁸ beobachtet haben, nicht gleichmäßig mit einer Kristallschichte; einzelne Stellen zeigen stark die zusätzlichen Ringe, während andere Stellen gar keine Verunreinigung zeigen. Daher sind quantitative Resultate nur durch Mittelbildung über sehr viele Beobachtungen zu erzielen.

Experimenteller Teil.

Alle Untersuchungen wurden nach der Durchstrahlungsmethode ausgeführt. Als Träger wurde ein Messingstreifen von etwa 6 cm Länge und $\frac{1}{2}$ cm Breite verwendet, an dessen einem Ende die Folie über ein Loch von 3 mm Durchmesser gespannt war. Als Folienmaterial wurde entweder Gold, oder Cellulose verwendet. Goldfolien wurden durch Ablösen von käuflichen Blattgold in Cyankalilösung hergestellt; brauchbare Folien waren hellgrün und durchsichtig. Cellulosefolien wurden durch Verdampfen einer 2% Lösung von entfetteter Trinitrocellulose in Aceton auf einer reinen Quecksilberoberfläche hergestellt. Gute Folien sind so dünn, daß sie keine Interferenzfarben zeigen. Cellulosefolien waren zur Untersuchung weniger gut geeignet als Goldfolien, da sie meist durch kleine Quecksilbertröpfchen verunreinigt waren, die durch ihre Aufladung Anlaß zu unerwünschten Strahlablenkungen geben. Außerdem zeigt das Beugungsbild bei reinen Cellulosefolien einen in der Nähe der Fetteringe befindlichen breiten verwaschenen Ring, von dem sich jene nicht so schön abheben als vom Diagramm der Goldfolien.

Bei der Herstellung der Folien wurde große Sorgfalt darauf verwendet, diese frei von Verunreinigungen zu erhalten. Weder Folien noch Träger wurden mit der Hand berührt und stets einzeln in Eprouvetten aufbewahrt. Die Pinzetten wurden vor jeder Benützung ausgeglüht, um etwaige Fettschichten zu verdampfen. Alle neu hergestellten Folien wurden, bevor sie zu Untersuchungen verwendet wurden, auf ihre Reinheit überprüft. Entsprechend der großen Vorsicht bei der Herstellung befanden sich unter 150 Folien bloß 6 die verunreinigt waren. Einige reine Folien wurden 1 Jahr nach der Herstellung nochmals untersucht und im Gegensatz zu TRILLAT³ wurde bei ihnen keine Spur einer Verunreinigung gefunden.

Zunächst wurden die Veränderungen im Beugungsbild bei absichtlicher, direkter Verunreinigung der Folien untersucht. Zu diesem Zwecke bringt man einen Tropfen einer Lösung (Konzentration 1 : 10³—1 : 10⁵) der zu untersuchenden Substanz in Thiophenfreiem Benzol direkt auf die Folie und läßt den Überschuß abrinnen. Auf diese Weise wurden folgende Substanzen untersucht: Paraffin, Ölsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Tripalmitin⁹, Tristearin, Natriumpalmitat⁹, sowie Lanolin, Vaseline,

⁹ In Alkohol gelöst.

Apiezonfett L und Talg. Die meisten dieser Substanzen zeigen praktisch die gleiche Beugungsfigur, nämlich das Auftreten zweier nahe benachbarter Ringe, wie sie in Fig. 1, die zwar auf andere

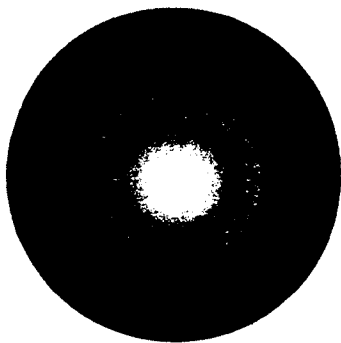


Fig. 1. Schicht, entstanden durch Oberflächendiffusion eines Gemisches von Laurinsäure und Ölsäure bei Zimmertemperatur.

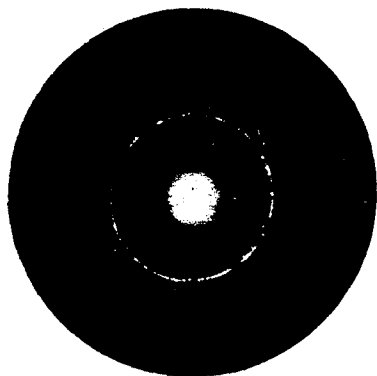


Fig. 2. Goldfolie mit aufgedampfter Paraffinschicht.

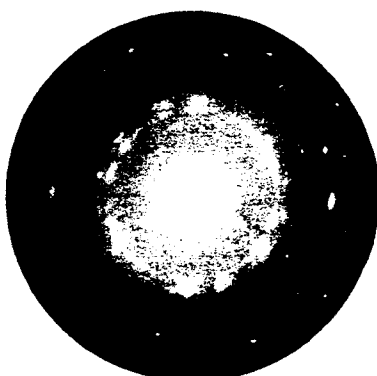


Fig. 3. Cellulosefolie mit aufgedampfter Paraffinschicht.

Weise erhalten wurde, zu sehen sind¹⁰. Bei Paraffin und zuweilen auch bei Vaseline, sowie Stearinsäure waren diese mit Flecken besetzt, was auf größere Kristalle schließen läßt. Die Ringdurchmesser waren in allen Fällen praktisch gleich groß.

Bei der Untersuchung dieser Folien zeigte es sich, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von TRILLAT, daß die Ringe durch die Bestrahlung der Folie schwächer wurden und nach etwa einer Viertelstunde ganz verschwanden. Im Falle von Natriumpalmitat geschah dies sogar innerhalb weniger Sekunden,

¹⁰ Bloß Ölsäure gab keine Veränderung des Beugungsbildes.

so daß es nicht möglich war Aufnahmen zu machen. Da nach einer Unterbrechung der Bestrahlung die Ringe nicht mehr sichtbar wurden, ist nicht anzunehmen, daß durch das Erwärmen der Folie die Fettschichte¹¹ bloß geschmolzen ist, sondern daß diese verdampft oder sublimiert ist. Im Falle von Natriumpalmitat ist es jedoch wahrscheinlicher, daß durch das Elektronenbombardement das Kristallgefüge zerstört wurde.

Das Verdampfen der Fettschichten wurde auch direkt untersucht. Zu diesem Zwecke wurde eine Folie, auf die in der früher beschriebenen Weise Fettlösung gebracht wurde, in einer reinen Eprouvette im Wasserbad etwa 1 Stunde lang gekocht. Durch diese Behandlung verschwanden die Fettringe ebenfalls. Gibt man jedoch in die Eprouvette eine geringe Menge vom gleichen Fett, so daß sich die Folie in einer gesättigten Fettdampf-atmosphäre befindet, so findet kein Verdampfen der Fettschichte statt.

Eine bemerkenswerte Erscheinung wurde bei Paraffin gefunden. Bringt man eine reine Folie freitragend in eine Eprouvette, in der sich etwas Paraffin befindet, und erhitzt im Wasserbad auf 100° C, so kondensiert sich Paraffindampf auf der Folie, und verursacht ein Beugungsbild (Fig. 2 und 3), das sich wesentlich von jenem unterscheidet, das durch Verdampfen einer Lösung entstanden ist. Die so erhaltenen Beugungsbilder haben große Ähnlichkeit mit den natürlichen Verunreinigungen, wie sie beispielsweise TRILLAT und MOTZ⁷ fand. Es sei jedoch betont, daß die Herstellung derartiger Folien nicht immer gelingt, da offenbar die entstehende Fettschichte sehr vom zeitlichen Verlauf des Fettdampfdruckes und der Folientemperatur abhängt. Auffallend ist jedoch, daß bei allen anderen Substanzen die Herstellung einer Schichte auf diese Art nicht gelang.

Diese Versuche zeigen also, daß Verdampfung und Kondensation eine wesentliche Rolle bei der Bildung dünnster Fettschichten spielen. Um zu untersuchen, ob bei den Ausbreitungsvorgängen auch ein derartiger Verdampfungs- und Kondensationsprozeß mitwirkt, wurde folgende Versuchsordnung gewählt: Zwei Folienhalter wurden im Abstand von 2 mm freitragend montiert; am unteren Rande der einen Folie (etwa 3 mm von der Untersuchungsstelle entfernt) wurde etwas Fett gebracht; die zweite Folie war rein. Das Ganze wurde in einer Eprouvette im Wasser-

¹¹ Der kürzeren Ausdrucksweise wegen wird im Folgenden schlechtweg von Fett gesprochen; gemeint sind die oben angeführten Substanzen.

bad eines Thermostaten auf eine Temperatur nahe unter dem Schmelzpunkt der untersuchten Substanz erhitzt. Nach einiger Zeit wurden beide Folien untersucht und es zeigte stets nur die geimpfte Folie die Fettringe. Wäre das Fett durch Verdampfen und Kondensation auf die Folie gelangt, so hätte es auch auf die Kontrollfolie kommen müssen. Da dies nicht der Fall war, ist anzunehmen, daß diese Prozesse erst bei höherer Temperatur eine Rolle spielen. In einem Falle konnten tatsächlich bei Paraffin bei 70° C (also über dem Schmelzpunkt) auch auf der Kontrollfolie die Schicht nachgewiesen werden.

Die folgenden Versuche hatten zum Ziel qualitativ festzustellen, ob überhaupt eine Ausbreitung von festen Kohlenwasserstoffen auf festen Oberflächen stattfindet. Es wurde daher im allgemeinen die Arbeitstemperatur etwas niedriger gewählt, als die Schmelztemperatur der untersuchten Substanz. Damit bei der Ausbreitung keine makroskopischen Hindernisse zu überwinden sind, wurden die Stoffe direkt auf den Rand der Folie gebracht; dies hat auch den Vorteil, daß die Ausbreitung auf einem einheitlichen Material erfolgt. Die Folienhalter wurden freitragend in Eprouvetten montiert und 15—60 Stunden im Wasserbad des Thermostaten gelassen. Die Substanz wurde stets an die tiefste Stelle der Folie gebracht und der Träger immer lotrecht gehalten, damit auch im Falle eines Schmelzens kein durch die Schwerkraft verursachtes Abfließen erfolgen kann.

Zunächst wurde durch Kontrollversuche an reinen Folien festgestellt, daß durch eine derartige Wärmebehandlung keine Veränderung des Beugungsbildes auftritt. Sodann wurden die früher in Lösung untersuchten Stoffe nun direkt auf den Rand der Folie gebracht.

Den deutlichsten Ausbreitungseffekt zeigte handelsübliches Paraffin (Schmp. $\sim 53^{\circ}$ — 60° C); schon bei Zimmertemperatur war nach 8 Wochen eine Andeutung der Fettringe zu erkennen. Bei 55° Temperatur im Thermostaten waren sowohl auf Gold, als auch auf Cellulosefolien bereits nach 12 Stunden die Paraffinringe zu sehen; von einem teilweisen Schmelzen des Substanzkügelchens konnte nichts beobachtet werden. Einmal wurde die Folie über die Schmelztemperatur des Paraffins erhitzt; dieses breitete sich rasch über die ganze Folie aus, und bildete eine so dicke Schicht, daß diese bloß eine diffuse Streuung gab.

Alle anderen Substanzen zeigten, solange kein Schmelzen eintrat, auch keinen Ausbreitungsvorgang, gleichgültig ob Gold

oder Cellulose als Unterlage verwendet wurde. Untersucht wurden folgende Substanzen:

Bei 68° C Temperatur im Thermostaten:

Tetrakosansäure	Schmp.	85° C
α -Bromtetrakosansäure	„	74° C
Stearinsäure	„	70° C
Lanolin	„	~ 34° C
Cholesterin-n-butyrate	„	99° C

Bei 55° C Temperatur im Thermostaten:

Laurinsäure	Schmp.	44° C
Behnolsäure	„	57° C
Tristearin	„	55° C, 71 $\frac{1}{2}$ °
Tripalmitin	„	45° C, 65°

Das Auffallende an diesen Versuchen ist, daß auch geschmolzene Substanzen keinen Effekt zeigen. Bei Laurinsäure konnte man an der Grünfärbung des Messinghalters rund um die Folie deutlich erkennen, daß eine Ausbreitung stattgefunden hat. Dennoch war im Beugungsbild keine Spur der Fettringe zu finden. Es ist nicht anzunehmen, daß die Schicht zu dick war, da die Goldringe noch immer deutlich zu sehen waren. Es bleibt daher nur die Möglichkeit, daß die Moleküle völlig regellos gelagert waren, was möglicherweise durch das sehr rasche Ausbreiten der geschmolzenen Substanz verursacht ist.

Bei Apiezonfett L konnte auch visuell keine Veränderung des Tröpfchens sowie Ausbreitung festgestellt werden, trotzdem auch diese Substanz bereits flüssig war. In diesem Falle scheint es, daß die Oberflächenspannung so groß ist, daß sie das Herausdiffundieren der Moleküle aus den Tropfen verhindert.

Im Falle von Lanolin konnte man auf Goldfolien nach 14 Stunden die Fettringe schwach erkennen.

Die Tatsache, daß praktisch nur Paraffin einen durch Elektronenbeugung beobachtbaren Ausbreitungseffekt zeigte, ließ zwei Deutungsmöglichkeiten zu. Entweder ist dieser überhaupt nur bei Paraffin wegen deren abgesättigten Bau und der damit zusammenhängenden chemischen Inaktivität vorhanden, oder zeigt Paraffin den Effekt gerade deshalb besonders gut, weil es ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen verschiedener Kettenlänge und verschiedener Schmelzpunkte ist. Gegen die erste Möglichkeit spricht die Tatsache, daß bei Laurinsäure eine Ausbreitung visuell erkennbar war; auch der folgende Versuch spricht sehr für

die zweite Möglichkeit: Es wurde ein Gemisch von Stearinsäure und Laurinsäure im Verhältnis 9:1 hergestellt und zusammengeschmolzen und auf die Ausbreitungseigenschaften untersucht. Bei einer Temperatur, die unter der Schmelztemperatur der Laurinsäure liegt, konnte kein Effekt gefunden werden. Bei 55° C war jedoch auf Goldfolien eine eindeutige Ausbreitung festzustellen, trotzdem die Substanz makroskopisch noch lange nicht geschmolzen war. Gleichzeitig ausgeführte Kontrollversuche mit reiner Stearinsäure gaben keinen Effekt. Es hat daher den Anschein, daß bei zusammengesetzten Substanzen bei einer Temperatur die über dem Schmelzpunkt der leichter schmelzbaren Komponente liegt, diese aus dem Gemisch heraus zu diffundieren beginnt. Die auf diese Weise gebildeten Schichten sind sehr dünn und kristallisieren beim Erkalten weitgehend. Auffallend ist jedoch, daß bei Cellulosefolien kein Effekt nachgewiesen werden konnte.

Zur weiteren Bekräftigung dieser Hypothese über den Ausbreitungsvorgang wurde folgender Versuch gemacht: Reine Ölsäure zeigt in Übereinstimmung mit den Versuchen von TRILLAT und MOTZ¹² und im Gegensatz zu MOON und HARKINS¹³ keine Fettringe. Nun wurde durch Zusammenschmelzen eine 5% ige Lösung von Stearinsäure in Ölsäure hergestellt; diese bleibt bei Zimmertemperatur lange flüssig. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung auf den Rand der Folie, so breitet sich dieser rasch aus, was man an der Grünfärbung des Messingträgers erkennt.

Die Fettringe der Stearinsäure werden jedoch erst nach längerer Zeit sichtbar. Diese Zeit wird abgekürzt, wenn die Folie im Vakuum aufbewahrt wird, und verlängert, wenn ein großer Öltropfen auf die Folie gebracht wurde. Diese Erscheinung erklärt sich zwanglos, wenn man annimmt, daß zunächst die Lösung sich rasch ausbreitet und dann die Ölsäure verdampft. Dieses Verdampfen dauert lange, wenn eine dicke Ölschicht vorhanden ist, beziehungsweise erfolgt es rasch im Hochvakuum. Es ist anzunehmen, daß auch bei den Versuchen von MOON und HARKINS die Ölsäure durch Spuren von schwer schmelzbaren Substanzen verunreinigt war. Ähnliche Versuche wurden auch mit einem Gemisch von Laurinsäure und Ölsäure ausgeführt. Die Figur 1 zeigt die beiden Ringe des Beugungsbildes der Laurinsäure das schließlich sichtbar wird.

¹² J. J. TRILLAT et H. MOTZ, *Ann. Physique*, 11^e serie 4 (1935) 273.

¹³ MOON and HARKINS, *J. physic. Chem.* 40 (1936) 941.

Zusammenfassung.

Es wurde die Bildung sowie das Verschwinden dünner Schichten von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf Gold- und Trinitrocellulose-Folien mittels Elektronenbeugung untersucht. Wurde eine *Lösung* der Substanz auf die Folie gebracht, so wurden die bekannten Fettringe beobachtet. Besonders schön kristallisierte Schichten konnten durch *Aufdampfen* von Paraffin erhalten werden. Auch das Verdampfen von dünnen Schichten wurde untersucht. Eine Bildung der Schicht durch *Oberflächen-Diffusion* konnte bei Paraffin sowie bei einer Mischung von Laurinsäure und Stearinsäure sowie Stearinsäure oder Laurinsäure und Ölsäure nachgewiesen werden. Die Versuche legen es nahe, anzunehmen, daß nur flüssige Stoffe diffundieren und die Beugungsringe erst sichtbar werden, wenn durch Verdampfen der flüssigen Stoffe, die festen Verunreinigungen derart angereichert werden, daß sie auskristallisieren.

Herrn Prof. Dr. H. MARK danke ich bestens für die Anregung, sowie für die ständige Förderung dieser Untersuchungen. Ferner danke ich MSS. DELIA SIMPSON für ihre Mithilfe bei der Anfertigung der Folien und Aufnahmen, sowie Herrn Doz. Dr. MÜLLER und der I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. für die Überlassung von reinen Präparaten.