

Aktuelle Fragen auf den Gebieten der Schmierstoffe und
des Oberflächenschutzes in der Metallindustrie.

BAG Target

3413 22/19

Die Aufgabe, vor einem grösseren Kreis selbst von Chemikern über Metallbearbeitung und Metallbearbeitungshilfsmittel in gedrangtem Rahmen zu referieren, ist nicht leicht; denn das Gebiet ist so umfangreich, die zu seiner Ueberschau nötigen Vorkenntnisse so spezieller Natur und die Entwicklung so im Fluss, dass man nichts abschliessen- des bieten kann. Ich muss also eine Auswahl treffen und diese Auswahl wird im gewissen Sinne subjektiv sein, denn ich referiere ja nicht über Literatur, sondern über unsere Arbeiten und deren Probleme so, wie sie sich uns in Höchst aufgedrängt haben.

Nach einer kurzen Darstellung der Phänomenologie und der Abgrenzung des Arbeitsgebietes werde ich die historische Entwicklung unserer heute schon in der Fachwelt zum Begriff gewordenen Bohr- und Schneidöle schildern, die physikalisch-chemische Erklärung für ihre eigenartige Wirksamkeit zu geben versuchen und dabei eine Arbeits- hypothese entwickeln, die uns bei der Planung und Durchführung un- serer wissenschaftlichen und technischen Bemühungen als Leitfaden gedient hat und dienen wird.

Sie werden erkennen, dass wir dabei auf einem Standpunkt der Entwicklung angelangt sind, der ähnlich schon einmal gegeben war, als die chemische Forschung auf dem Farbbegebiet aus zufälligen Probiere[n] zur Aufgabe gedrängt wurde die konstitutionellen Bedingungen festzulegen, aufgrund deren ein Molekül zum faseraffinen Farbstoff wird. Heute ist der Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe,

zwischen Farbe und Farbstoff, zwischen Farbstoff und Faser mit all seinen Testen weitgehend geklärt und fixiert.

Auf dem Gebiete der Metallbearbeitungshilfsmittel, der Schmier-, Bohr- und Schneidöle ist der Gedanke an solche Zusammenhänge neu, die Begriffe sind noch unklar und die Methoden unsicher.

Es könnte scheinen, als ob die dringenden Augenblicksaufgaben der nationalen Verteidigung, in deren Rahmen die Entwicklung der Metallbearbeitungshilfsmittel für die Maschinen und Waffenfertigung von kriegsentscheidender Bedeutung ist, die wissenschaftlich theoretische Bearbeitung des Gebietes verbieten würden. Diesem Gedanken nachgeben hiesse verkennen, dass die Feindseite wie ein Blick in die Fachliteratur zeigt, hierin leider schon einen Vorsprung hat. Dabei sind deren Länder noch nicht einmal Öl- und Fettmangelgebiete gewesen, die so wie uns heute die Not dazu gezwungen hätte.

Wir haben diesem Zwange bekanntlich zuerst auf dem Wasch- und Textilhilfsmittelgebiet nachgegeben und da gerade in Höchst mit den Igeponen und Igepalen sehr schöne Erfolge gehabt. Dass uns auch mit den Metallbearbeitungshilfsmitteln ein erfolgreicher Vorstoß gelungen ist, steht damit in ursächlichem Zusammenhang.

Um das Problem in seiner ganzen Tragweite zu begreifen ist es notwendig die Metallbearbeitungsvorgänge selbst kurz zu skizzieren.

Sie sind immer wesentlich dadurch charakterisiert, dass Metalle auf Metalle gleiten.

Das kann geschehen

- 1) ohne jede Verformung bzw. sogar mit dem theoretischen Ziele, eine solche Verformung eines der beiden Gleitpartner zu vermeiden. Das trifft zu bei der Maschinenschmierung, also der Lager- und Getriebeschmierung durch die eigentlichen Schmieröle von den

feinsten Chronometerölen bis zu den hochbelasteten Starrfetten unserer Drehbohrmaschinen.

2) mit Verformung und zwar dabei wieder

a) mit spanabhebender Verformung.

wo also beim Bohren, Fräsen, Schrubben, Stossen das härtere Werkzeug vom weicheren Werkstück Späne abhebt.

b) mit spanloser Verformung.

wo wie beim Ziehen von Drähten, beim Walzen von Blechen oder beim Formen von Geschosshülsen Metalle kalt oder warm unter hohem Druck zwischen profilierte Ziehbacken gepresst und elastisch verformt werden.

Für die spanabhebende Verformung ist wesentlich, dass die dabei auftretende erhebliche Reibungswärme, die das Werkzeug weich und stumpf macht, abgeführt werden muss, sodass das Schmiermittel zugleich Kühlmittel sein muss.

Für die spanlose Verformung ist wesentlich, dass die dabei aufzuwendenden hohen Zieh- und Pressdrucke den Schmierfilm nicht zerquetschen dürfen, sodass Metall auf Metall trocken läuft und verfrisst und der Schmierfilm selbst ohne zu zerreißen die Oberflächenvergrößerung des Werkstückes elastisch mitmacht, sodass es ohne Zwischenbehandlung zu weiteren Zügen bereit ist.

Das ist bisher auf dem Wege blosser Schmierung überhaupt nicht möglich gewesen. Die Schmierfilme halten die hohe Druckbelastung (bei Stahldraht von ca. 1 mm \emptyset bis zu 250 kg/mm²) nicht aus, wenn das zuziehende Metall oberflächlich nicht in gewisser Weise vorbereitet wird. Das geschieht beim Drahtziehen in einer fast primitiv anmutenden Weise dadurch, dass man auf der Oberfläche des gebeizten Ziehgutes

eine Ferrohydroxydschicht erzeugt, die in Kalkmilch getaucht und aufgetrocknet wird oder beim Attramentieren und Bondern dadurch, dass ein feines schwammartiges Gerüstwerk von tertiärem Zink-Eisenphosphat aufgebracht wird.

Erst die so vorbehandelten Oberflächen saugen das eigentliche Schmiermittel, bisher fast ausschliesslich fettsaure Seifen auf und halten es fest.

Die Maschinen, die diese Formgebung der Metalle heute im grossen betätigen sind grösstenteils Automaten. Sie stossen ohne Zugriff von Hand mit grösstmöglicher Präzision die grösstmögliche Zahl von Werkstücken aus. Ihre Führungsorgane sowohl für das Werkzeug als für das Werkstück sind ölgesteuert. Sie arbeiten mit nervöser Feinfühligkeit, Genauigkeit und Konstanz. Die Öelfüllung ihrer Steuerorgane, der sogenannten Hydraulik, muss deshalb selbst in erster Linie temperatur-, druck- und viskositätskonstant sein, um bei höchsten Bearbeitungsdrücken den leisesten Vorschub des Werkstoffes im Werkstück bei einer Masshaltigkeit eines Hundertel Millimeter zu garantieren.

Die Hydrauliköle dürfen nicht harzen, weil sie sonst die feinen Ölkanäle verstopfen und die Steuerungskolben verkleben, sie dürfen nicht korrodieren und müssen dichtungsfest sein, weil sie sonst die Steuerorgane anfressen und bei Druckbelastung durch die Rillen entweichen, sodass der eingestellte Vorschub nicht mehr stimmt.

Ähnlichen Bedingungen haben die Presswasserfüllungen zu genügen, die die grossen hydraulischen Pressen füllen oder Panzer- und Geschütztürme bewegen.

BAG Target
3413 22/19

Frisch bearbeitete metallische Oberflächen sind ausserordentlich luft- und oxydationsempfindlich, sie rosten in kürzester Frist. Die Metallbearbeitungshilfsmittel müssen daher zusätzlich Rostschutzmittel sein. Die Probleme des Rostschutzes sind sehr weittragend, sei es, dass es sich um freiliegende Oberflächen oder um die Innenseite von Tanks, sei es, dass es sich um so hochbeanspruchte Organe wie die Zylinder unserer Dampf- und Verbrennungskraftmaschinen, sei es, dass es sich um den Rostschutz so heterogener Dinge handelt, wie sie die Geschützrohre und landwirtschaftliche Maschinen etwa darstellen.

Zu all dem kommt noch ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt. Rohstoffmangel einerseits, aber auch technische und wehrwirtschaftliche Notwendigkeiten haben frühzeitig dazu geführt, anstelle der Vollöle wässrige Emulsionen dieser Öle zu verwenden, denn diese kühlen besser und bilden infolge ihrer Unbrennbarkeit eine grosse Sicherheit gegen das Ausbrennen der Montagehallen und das Verglühen der Maschinen bei feindlichem Terror.

Rohstoffmangel und der Wunsch nach grösserer Feuersicherheit haben auch auf den Gebieten der Lager- und Getriebebeschmierung, das wir selbst nicht bearbeiten, anstelle der Vollöle zur Verwendung von Emulsionen geführt. Diese Emulsionen sind, - weil es bei ihnen besonders auf die Schmierfähigkeit ankommt- sogenannte "umgekehrte Emulsionen, die Wasser in Öl emulgiert, also das Öl als äussere Phase enthalten.

Wir sind nun zu Produkten gekommen, die fett- und ölsparend oder fett- und ölfrei so verschiedenartigen Bedingungen genügen.?

BAG Target

3413

22/19

Sie sind aus den synthetischen Wasch- und Textilhilfsmitteln entwickelt; denn so wie diese einmal die pflanzlichen und tierischen Fette, Öl und Seifen abgelöst haben, sind auch die Friedens-Bohr- und Schneidöle biologischer Herkunft gewesen. Knochenöle, Rüböl und Ricinusöl sowie deren Seifen sind die typischen und wertvollsten Vertreter und selbst die Mineralschmieröle verleugnen in ihren besten Sorten, gewissen Erdölfraktionen, ihre biologische Abkunft nicht, insoferne sie langkettige, aliphatische Kohlenwasserstoffe darstellen und nicht durch zu weit getriebene Raffination von gewissen biochemischen Begleitstoffen befreit sein dürfen. Die reinen Kohlenwasserstoffe haben keine Schmierwirkung. Es ist notwendig sie durch Fettölzusätze zu aktivieren. Diesen Fettölen ist aber wesentlich eigentümlich, dass sie auf irgend eine Weise - sei es durch biochemische Autoxydation, sei es durch rein chemischen Eingriff saure und deshalb wasser- und metallabile Gruppen enthalten, sodass das Molekül polar wird. Damit ist ihre Verwandtschaft mit den Wasch- und Textilhilfsmitteln ursächlich begründet. So wie diese enthalten auch die Metallbearbeitungshilfsmittel einen hochmolekularen, meist aliphatischen Kohlenwasserstoff und eine hydrophile Gruppe. Sie zählen wie diese zu den typischen Emulgatoren und sind befähigt als Bohr- und Schneidöle auch in Emulsionen wirksam zu sein.

Das klassische Textilhilfsmittel ist das türkische Botöl gewesen, ranziges Olivenöl das also Carboxyle als hydrophile Gruppen enthielt. Später hat man sulfoniertes Ricinusöl verwendet. Der Wettstreit zwischen der Carboxyl- und der Sulfogruppe wirkt sich von nun ab in der ganzen Entwicklung aus.

Die Carboxylgruppe vermittelt gute Emulgatoreigenschaften, aber sie ist sehr härteempfindlich. Die Sulfogruppe ist weniger härteempfindlicher, aber ein Umstand, auf dem in Textilsektor wenig ankam -

sie ist leicht rostbildend.

Aufgrund dieser Tatsache hat sich nun eigentlich die historische Entwicklung in Höchst ganz zwangsläufig ergeben.

Die Igepone, die noch immer biochemische Kohlenwasserstoffkomponenten (Oelsäure, Stearinsäure, Palmkernöl- und Tranfettsäure) enthielten, wurden durch die Igepale ergänzt, die rein synthetisch auf Isopropylen-, Isobutylen- und Aethylenoxydbasis gründen. Da schenkte uns die Fischer-Tropsch-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff das Kogasin, einen aliphatischen Kohlenwasserstoff, dessen noch vorhandene ungesättigte Stellen durch weitere Hydrierung in Mepasin überführt werden konnten.

Das Mepasin wurde auf zwei Wegen der Verwendung im Wasch- und Textilhilfsmittelsektor zugänglich gemacht:

- 1) in Leuna und Wolfen durch die Sulfochlorierung mit schwefliger Säure und Chlor über das Mepasinsulfochlorid, das Mersol, das leicht zur Mepasinsulfosäure, einem hochaktiven Waschmittel ver-seift werden kann.
- 2) in Höchst durch die Sulfoxydation mit schwefliger Säure und Sauerstoff, wobei unmittelbar Mepasinsulfosäure bzw. deren Natriumsalz, das Kostapon gewonnen werden kann.

Als Metallbearbeitungshilfsmittel waren diese Sulfosäuren aus er-wähnten Gründen nicht verwendbar. Sollte also Mepasin auch hier als breite Rohstoffbasis erschlossen werden, so konnte das nur durch Ab-wandlung der Sulfogruppe in die Karboxylgruppe geschehen. Man setzte Mepasinsulfochlorid mit Ammoniak zu Mepasinsulfamid und dieses mit Chloressigsäure zu Mepasinsulfamidoessigsäure um und hatte so das wirksame Prinzip unserer Bohr- und Schneidöle in Händen.

Da man bei der Sulfochlorierung des Mepasins den Eintritt mehre-
rer Sulfogruppen vermeiden will, die zu hohe Wasserlöslichkeit bewir-

ken, und damit die Emulgatoreigenschaften aufheben, setzt man das Mepasin nur zur Hälfte in Sulfochlorid um, hat also auch im Bohröltyp noch ca. 45 % unverändertes Mepasin.

Ausserdem geht auch der Umsatz des Sulfochlorids mit Ammoniak nicht einsinnig. Es entsteht ca. 12 % Mepasindisulfimid, das bei der Weiterverarbeitung wieder zu Mepasinsulfamid und Mepasinsulfosäure verseift wird. Das Bohrmittel Hö ist also ein Komplex aus etwa

30 %	M- sulfamidoessigsäure)	
15 %	M- sulfamid)	in Form ihrer Natrium-Salze
2 %	M- sulfosäure)	
neben	45 %	unverändertes Mepasin.	

Dieser rein zufällige Umstand ist, wie wir im theoretischen Teil erkennen werden, von nicht vorauszusehender Bedeutung.

Die eleganten Höchster Verfahren zur Sulfoxydation des Mepasins selbst liessen sich leider nicht in den Fabrikationsprozess einbauen, so reizvoll und lohnend das auch gewesen wäre, denn das bisherige Verfahren entwertet das energetisch so wertvolle Chlor leider gleich in zwei Stufen: bei der Sulfochlorierung und bei der Ankuppelung der Chloroessigsäure. Aber von der Sulfogruppe führt kein Weg zum Sulfamid.

Die Emulgatorwirkung der Mepasinsulfamidoessigsäure ist nun so gross, dass sie über den Gehalt von ca. 50 % Mepasin in Bohrmittel Hö hinaus noch weiteres Mineralöl in durchaus stabile Emulsionen bringen kann, unser Schneidöl 1042, das für die schwersten Zerspanungsvorgänge genügt. Es enthält 60 % Bohröl und 40 % Mineralöl oder 30 % Emulgator und 70 % Kohlenwasserstoff. Das Bohr- und das Schneidöl werden fast ausschliesslich als wässrige Emulsionen eingesetzt. Bohrolemulsionen enthalten in der Regel 1 - 2 %, die Schneidölemulsionen 5 - 30 % der reinen Konzentrate. Sie haben sich infolge ihrer geringen Härteempfindlichkeit, ihrer Rostschutzwirkung, ihrer Ausgiebigkeit

Stabilität ihrer Emulsionen und ihrer ausgezeichneten Verarbeitbarkeit sehr bald zu Spitzenprodukten des Marktes entwickelt.

Bei einwandfreier Oberflächengüte und Masshaltigkeit der bearbeitenden Werkstücke haben diese Produkte in den Bearbeitungsmaschinen durch höhere Schnittgeschwindigkeit und verbesserte Werkzeuglaufzeiten beachtliche Leistungssteigerungen ermöglicht.

Die Technische Gutachterkommission der Reichsstelle für Mineralöle konnte in ihrer 36. Sitzung am 24. Febr. 44 in Berlin das Urteil sprechen:

"Wir haben uns überzeugen müssen, dass uns Bohrmittel Höchst unzweifelhaft enorme Mengen an Mineralöl und Emulgatoren erspart hat. Heute werden etwa 60 % des deutschen Bedarfes an Bohröl durch HÖ gedeckt."

Im Jahre 1943 wurden 2300 t, im Jahre 1944 4300 t Bohröl HÖ erzeugt. Dieses Urteil und dieser Erfolg sind bemerkenswert; denn auf der Gegenseite standen und stehen die grossen Oelfirmen, der Shellkonzern und die deutsche Vakuum-Oel-Gesellschaft an der Spitze, die diese Entwicklung trotz ihrer nationalen Notwendigkeit als Einbruch in ihre territorialen Rechte und mit Missgunst betrachten. Sie ist nicht aufzuhalten, denn die Mepasinsulfamidoessigsäure als Prototyp einer metallaffinen vollsynthetischen Schmierstoffbasis ist nun einmal da. Sie wird auch nicht bloss in Kriegserscheinung bleiben, denn Fett- und Gelmangel werden wir immer haben und immer auf Produkte zurückgreifen, die uns den Nahrungssektor stärken.

Welchen Umständen ist nun dieser wissenschaftliche und technische Erfolg im Grunde zu verdanken?

Die aufgezeigte historische Entwicklung der Mepasinsulfamidoessigsäure enthält einen kleinen Anachronismus, nicht zwar in der zeitlichen Reihenfolge der Geschehnisse, so doch aber in ihrer Deutung, den ich bewusst und aus pädagogischen Absichten heraus habe unterlaufen lassen.

Die Mepasinulfamidoessigsäure ist keine Erfindung mit dem vorgesetzten Ziele der Schaffung eines Metallbearbeitungshilfsmittels. Sie ist als Textilhilfsmittel entwickelt worden. Ihre Eignung als Bohr- und Schneidmittel aber war eine Entdeckung; denn die konstitutionellen Bedingungen die ein solches etwa haben müsste, waren damals noch gar nicht bekannt.

Ist also dieses Bohrmittel Hö nur ein einmaliges und zufälliges Geschenk gewesen oder gibt es Gesetzmässigkeiten, die uns gestatten, ähnlich wirksame Produkte nach Wunsch zu synthetisieren, wenn der Fall eintreten sollte, dass die Mepasinquelle plötzlich versiege?

Um dies einzusehen, müssen wir uns mit den physik-chemischen Zuständen an den metallischen Grenzflächen überhaupt beschäftigen, zwischen denen die Schmierfilme wirksam werden.

Der Chemiker, der von der klassischen Strukturchemie, etwa vom Farbstoffgebiet herkommt, muss dabei ein wenig umlernen, anders sehen und anders denken lernen. Dem physiologischen Chemiker liegen unsere Probleme vielleicht näher. Jener, ~~an~~ an vorwiegend kristallinen Substanzen geschult, ist auch gewöhnt, nach weitgehend durchschaubaren Zusammenhängen zwischen Konstitution und Farbe zu denken. Der physiologische Chemiker ist darauf gefasst, von den oftmals völlig unberechenbaren Umständen überrascht zu werden, denen seine strukturchemischen Voraussetzungen in den kolloiden Systemen und an den Grenzflächen lebendiger Gestalten unterliegen. Unser Arbeitsgebiet liegt zwischen beiden etwa in der Mitte.

Es ist psychologisch verständlich, aber erkenntnistheoretisch falsch, wenn sich das Auge bei der Betrachtung stofflicher Systeme auf die aus dichtere scheinende Phase vorwiegend einstellt und das Denken dabei vergisst, dass der Stoff den Raum stetig erfüllt, dass eine Oberfläche zugleich eine Grenzfläche ist, an der zwei verschieden dichte Phasen im Differential betrachtet unter Entwicklung einer Zwischenzone mit ganz

besonderen Eigenschaften ineinander übergehen. Freie Oberflächen
ist es eigentlich nur in status nascendi.

Chemisch ausgedrückt heisst das, dass sich unsere Aufmerksamkeit
vom Kern eines Konstitutionsbildes dessen Rändern zuwenden muss, dass
die Betrachtung der strukturellen Hauptvalenzen durch die der Neben- und
Restvalenzen ergänzt werden muss.

Physikalisch ausgedrückt heisst das, dass das Gesetz von Boyle-
Mariotte, demzufolge die kinetische Energie der Moleküle durch

$$p \cdot v = RT$$

gesteuert wird, einer Korrektur zu unterziehen ist, so zwar, dass

$$(p + a/v^2) (v - b) = RT$$

wobei a den nach innen gerichteten Grenzflächendruck der Aussenhaut
des Gasvolumens, also die Oberflächenspannung, und b eine dem inkom-
pressiblen Eigenvolumen der Gasmoleküle, ihrer grösstmöglichen Packungs-
dichte proportionale Grösse darstellt. Es sind dies die van der
Waals'schen Kräfte, die gleich jenen Neben- und Restvalenzen erst mit
fortschreitender Verfeinerung unserer experimentellen Beobachtung Be-
rücksichtigung fanden.

Infolge dieses Wechselspiels der zwischenmolekularen Kräfte
assoziiieren Einzelmoleküle zu Molekularaggregaten und diese Uebermole-
küle sind in ihrer räumlichen Gestalt, so sehr diese einerseits durch
den strukturellen Aufbau des Einzelmoleküles vorherbestimmt wird,
doch als Ganzes eigenen Gesetzen unterworfen, deren Besonderheit das
Wesen des kolloidalen Zustandes ausmacht.

Unter diesen Gesetzen interessiert eines vorweg: die Tatsache
nämlich, dass Dampfdruck, osmotischer Druck und Oberflächenspannung
bei Hochmolekularen im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Raumerfüllung
stehen, sodass sie auch aus sehr verdünnten wässrigen Lösungen auf

Grenzflächen zuwandern und dort adsorbieren. Hat das Einzelmolekül einen von Molekülen dieser Grenzfläche chemisch aktiven Pol, dann wird die physikalische Adsorption durch die weitaus festere chemische Bindung verstärkt.

Zwischen Adsorption und chemischer Bindung finden Uebergänge statt:



liegt als Gelfilm auf Metall im Elektronenbeugungsbild hochgradige Orientierung und das Gleiche gilt für



er es gibt hier ein Kennzeichen, zwischen Adsorption und chemischer Bindung zu unterscheiden: eben den Dampfdruck. Tetratriacontan verdampft rasch, Stearon weit langsamer und bei Stearinsäure findet sogar feste Bindung statt, wenn man die Temperatur in gewissem Rahmen erhöht; Tetratriacontan ist adsorbiert, Stearon durch Nebenvalenzbindung über die Carbonylgruppe und Stearinsäure durch Hauptvalenzbindung über die Carboxylgruppe am Metall verankert. (1)

An der Grenzfläche findet also eine polare Ausrichtung der zuziehenden Moleküle statt. Das Aufziehen auf die Grenzfläche wird dann besonders leicht erfolgen, wenn die Einzelmoleküle bereits vororientiert in ihrem makromolekularen Verband dahin abgegeben werden.

Die Vorgänge, die dazu führen, sind Mizellbildung, Hydratation Solvatation und zwar so, dass eine im strukturechemischen Aufbau des Moleküls vorgegebene Anlage zur fibrillären und laminären Verzweigung und Verästlung die Einlagerung von Wasser, das Aufquellen und schließlich das Auflösen des hochmolekularen Aggregates in Einzelionen ermöglicht.

Die Vorstellung der Mizelle ist keine Theorie mehr. Die Mizellen sind zumeist Molekularverbände orientierter Moleküle. Sie tragen dann den Charakter flüssiger Kristalle und sind in den schönen Mikroaufnahmen von Dr. Reumuth als Polarisations-scheibchen sichtbar gemacht. Man sieht, wie sie sich aus den Myelinen, den ersten schlieren- und schlauchförmigen Vorformen der Hydratation ablösen, eine Zeitlang im höchsten Glanz der Polarisationsfarben aufleuchten, um sich dann durch weitere Solvatation und unter Abklingen der Polarisation aufzulösen. Es ist, wenn man so sagen darf, anstelle des elektrodynamischen der osmodynamische Jonttransport getreten. (1)

Diese Mizellen enthalten die Einzelmoleküle mit ihrem hydrophoben Rest im Kern. Ihre hydrophilen Gruppen sind nach aussen, den solvatierenden Wassermolekülen zugekehrt. Wir stellen sie der Einfachheit halber als Kugeln dar. Mathematisch statistische Untersuchungen haben ergeben, dass die wahrscheinlichste Form fadenförmiger Molekülknäuel die eines verbogenen Ellipsoids ist. Sie haben ausserdem das Auftreten der Eigendoppelbrechung dieser mizellaren Gebilde aus ihrer laminaren Struktur wahrscheinlich gemacht.

Diese laminare Ordnung der Substanz in den Randzonen der Myeline wird in den neuesten Mikropolarisationsaufnahmen von Dr. Reumuth selten schön veranschaulicht. Es ist wohl kein Zufall - wenn das vorgreifend hier bemerkt werden darf - dass die in der Praxis bisher am besten ansprechenden Austauschprodukte für die Mepasinsulfamidoessigsäure, die Dodecylxylolsulfosäure und die Dodecylphenoxyessigsäure, dieselbe laminare Randstruktur ihrer myelinen Hydratationsformen zeigen: Die büstenförmige Packung und blättrige Schichtung. Wenn diese Mikroaufnahmen selbstverständlich auch noch Etagen über den Dimensionen liegen, so darf man doch wohl in Analogie mit den Gesetzen des Kristallwach-

(1) Chawala, Textilhilfsmittel, Springer 1939, S.67 u.105/6

(2) Kuhn, Kolloidzeitschr. Bd. 68, S. 2

ums auch für die Moleküle selbst solche Ordnung extrapolieren.

Treffen diese Myeline und Mizellen infolge ihrer geringen Oberflächenspannung auf eine metallische Fläche, dann tritt auf dem Weg über die Adsorption chemische Bindung, Zerfall der Mizelle und Filmbildung ein. (Bild 1-4)

Bezeichnet man die so oberflächenaktiven Stoffe als Aktivatoren kann erfüllen/diese, wenn sie möglichst zugleich auch Emulgatoren sind, eine weitere Funktion. Die Mizellen enthalten das zu emulgierende, wasserunlösliche Beilöl von ihren hydrophoben Kohlenwasserstoffresten umhüllt im Kern als "Öl in Wasser"-Emulsion. Zerlegen sich solche Mizellen an einer metallischen Wand, dann ist die Schmierfilmbildung ohne weiteres verständlich. (Bild 5 u. 6)

Man hat die Spreitung eines Filmes bisher nur auf wässrigen Oberflächen gemessen und dabei nicht nur die Länge der einzelnen Molekülketten in A , sondern auch ihre Packungsdichte in A^2 festgelegt.

Nach Langmuir und Blodgett (1) wird in einer flachen Wanne auf reinstem Wasser ein Film aufgebracht, indem man eine gewogene Menge der oberflächenaktiven Substanz für sich oder in geeignetem Lösungsmittel auftröpfelt. Dieser Film ist zwischen zwei gegenüberliegenden Sperrn so abgegrenzt, dass er eine messbare Fläche einnimmt. Die eine Sperre ist an einer Millimeterteilung verschiebbar und dient dazu, die Fläche zu verändern. Die andere ist an einer feinen Torsionswaage befestigt. Sie gestattet, die Druckänderung zu kompensieren und zu messen, welcher der Film bei dieser Flächenänderung unterliegt. (Bild 7) Da sich solche Filme bei ihrer Spreitung verhalten wie ein Gas im dreidimensionalen Raum, kann man die Beziehung zwischen Druck und Volumen oder hier Druck und Fläche untersuchen. Man hat dabei gefunden, dass die Flächenausdehnung eines Filmes der Expansion eines Gases analog ist. Sie folgt dem korrigierten Boyle-

(1) Ecken, Chemische Physik II S.1307

Mariotteschen Gesetz. Die Isothermen haben gleichen Verlauf. Bei zunehmenden Seitendruck erreicht deren hyperbolischer Anstieg sehr bald einen Grenzwert, bei dem sich der Film im Zustand des kritischen Volumens eines komprimierten Gases befindet. Die Isotherme wird horizontal. Der Anfang dieser Horizontalen entspricht dem Auftreten schwimmender Tropfen. In diesem Augenblick der Sättigung des Filmes, wo die Moleküle am dichtesten gepackt stehen, erscheint eine neue dreidimensionale Kondensationszustandsform, die sog. Schollenbildung, der Kollaps, wie sich der Physiologe ausdrückt: es schieben sich mehrere monomolekulare Schichten übereinander, der Zustand der grösstmöglichen monomolekularen Packungsdichte ist überschritten. Dieser Punkt kann sehr genau gemessen werden.

Man hat gefunden, dass die besten Filmbildner eine geringe Packungsdichte, also entweder einen sperrigen Bau des hydrophoben Restes oder verzweigte, gegabelte Molekülketten haben. (1)

Neben der horizontalen Packungsdichte der Moleküle im Film interessiert aber auch seine vertikale Schichtung. Diese kann unter Verwendung eines Kunstgriffes mit der gleichen Apparatur gemessen werden.

Man spreitet einen Film auf einer veränderlichen, genau messbaren Fläche v . An einer feinen Waage aufgehängt befindet sich ein Glasplättchen, das eben in Berührung mit der Filmoberfläche gebracht, deren Oberflächenspannung oder die ihr proportionale Benetzung p zu messen gestattet. Dann gilt annähernd $v \cdot p = \text{const.}$

Taucht man nun durch den Film eine Metallplatte auf genau messbare Tiefe, so adsorbiert diese Moleküle aus dem Film und p wird sinken. Um p wieder auf den Anfangsstand zu bringen, muss v um ein messbares Flächenstück dv verkleinert werden. Da aber die Packungsdichte auf dv bekannt ist, kennt man damit auch die auf die Metallplatte aufgezo-

(1) vergl. E. Götte, Zusammenhänge zwischen Konstitution der Netzmittel und ihrer Wirksamkeit. Die Chemie 57, 1944, S. 67.

Menge der aktiven Substanz. Der Nachschub dp in Dyn ist dabei zugleich ein Mass für die Metallaffinität. Aus der Beziehung $v.p = \text{const.}$ folgt: je grösser dv , d.h. die erfolgte Benetzung, desto kleiner dp . Eine Substanz, die gut aufzieht, braucht also nur einen kleinen Nachschub.

(Bild 8)

Bei wiederholtem Ein- und Austauchen der Metallplatte ergeben sich Gesetzmässigkeiten, die mehrschichtige Aufbaufilme zu erkennen, zu messen und nach der von Dr. Trubnit ausgearbeiteten und verbesserten Methode in 40-50facher Schichtung eindeutig zu reproduzieren gestatten.

(1)

Die monomolekulare Filmschicht liegt ja so auf der Oberfläche des Wassers, dass die hydrophilen Enden in das Wasser tauchen, die hydrophoben in der Oberfläche liegen. Beim Auftauchen der Metallplatte werden sich also die hydro- oder ferrophilen Moleküleenden, unterstützt durch den Seitendruck der Batten, dem Metall zuorientieren und aufziehen. (B-Schicht; s. Bild 9) Sie werden aber erstmals nicht alle den optimalen Ankerplatz finden und die zur Verfügung stehende Fläche nicht lückenlos belegen. Beim folgenden Tauchen der Platte werden Moleküle auf die Wasseroberfläche zurückspreiten und dieses Spiel wird sich bei rythmisch wechselndem Auf- und Eintauchen wiederholen. Als Enderfolg zeigt sich, dass immer mehr Moleküle aufziehen, als zurückspreiten, sodass die Platte schliesslich bis auf die grösstmögliche Packungsdichte belegt ist.

Sie ist so belegt, dass die hydrophoben, wasserabstossenden Moleküleenden nach aussen liegen. Die Platte erscheint beim Auftauchen völlig trocken. (Z-Film)

In diesem Zustand beginnt sich eine zweite Filmschicht aufzulegen (A-Schicht) so zwar, dass beim Abwärtstauchen die hydrophoben

(1) H.J. Trubnit u. O. Bergold, Kolloidzeitschr. d. 100, S. 12

nden der Filmmoleküle an die hydrophobe Schicht auf die Platte treten und das so wie vorhin im Wechselspiel des Aufziehens und Zurückspreitens, ist auch diese Schicht lückenlos sitzt. (X-Film) Von diesem Augenblick ab beginnt sich ein regelmässiger Aufbaufilm (Y-Film) zu entwickeln so war, dass beim Ein- und Auftauchen aufgenommen wird und die Zahl der Filmchichten durch die Zahl der Tauchbewegungen bestimmt und bekannt ist.

So ist es auch möglich, wenn man die Länge der Molekülkette kennt die Filmdicke zu berechnen. Die Gegenkontrolle für die so enthaltenen Werte liefert die interferometrische Schichtdickenmessung, bei der die aufgezugene Filmschicht mit monochromatischem Licht beleuchtet und die Wellenlänge des bei grossem Glanzwinkel reflektierten polarisierten Lichtes gemessen wird, eine Methode also, die in Umkehrung der Lichtwellenlängenmessung an Newtonschen Farbenringen den Abstand der interferierenden Grenzschichten zu berechnen gestattet.

Denkt man sich nun die Ausbildung solcher Filme doppelseitig und gegenständig in einem Spalt zwischen zwei metallischen Grenzflächen, dann hat man das Molekülmodell der sogenannten Grenzschichtschmierung, bei der oben nur eine monomolekulare Filmschicht aufliegt. Die Metallflächen leiten wie der Wind über ein Aehrenfeld über die Molekülbürsten hin. Bild 9) Der Vergleich geht sogar soweit, dass bei hohen Scherdrücken Aehren vom Boden losreissen und Boden mit ausreissen. Die Haftfestigkeit des Filmes am Metall ist grösser als der Zusammenhalt der Metallmoleküle an der Oberfläche selbst. Wer einmal versucht hat, eine metallische Fläche wirklich ölfrei zu machen, wird wissen, wie schwer das ist. Das ist der Grund, zu dem scheinbaren Widerspruch, dass die besten Schmierfilmbildner den grössten metallischen Abrieb geben.

Schieben sich zwischen die Gleitflächen mehr molekulare Schmierchichten, dann geht die Grenzschichtschmierung allmählich in die ein hydrodynamische Vollschmierung mit reiner Flüssigkeitsreibung über,

Für die wesentlich die Viskosität, die Zähigkeit der Öle, bestimmend ist. In der Praxis - und das erschwert die Probleme - laufen Trockenschicht- und hydrodynamische Reibung stets ineinander. Das hat seinen Grund darin, dass es völlig glatte metallische Flächen auch bei feinsten Politur nicht gibt. Eine gewisse Oberflächenrauigkeit bleibt immer und da deren Dimensionen praktisch noch weit über die eines monomolekularen Filmes hinausgehen, wird eine derartige Filmdecke immer von metallischen Spitzen durchstoßen, sodass immer auch in gewissem Betrag Metall auf Metall trocken reibt.

Dass solche Filmbildner abgesehen von ihrer Verwendung als Schmiermittel auch im Oberflächenschutz Bedeutung haben, ist einleuchtend, soll aber hier als Sondergebiet nicht weiter aufgeführt werden. Nach den Untersuchungen des Bitterfelder Arbeitskreises scheint auch hier zu zeigen, dass zur lückenlosen Filmabdeckung einer Oberfläche nicht die Haftfestigkeit der ferrophilen Carboxylgruppe eines Moleküles allein ausreicht, sondern Nebenvalenzbindungen mitwirken müssen. Während z.B.

5-Benzoyl-tetrahydro-naphthalen-2-carbonsäure
in geeigneter Kombination (+) rostschützend wirkt, ist

5-Benzyl-tetrahydro-naphthalen-2-Carbonsäure

völlig unwirksam. Die Nebenvalenzwirkung der Carbonylgruppe wird durch deren Reduktion unterbunden.

Es scheint darüber hinaus durch zahlreiche Bewitterungsversuche genügend belegt, dass die reinen, aktiven Säuren allein und ohne Paarung mit Bohrmittel H₆ oder Mineralöl (wenn auch in niedriger Konzentration) in keinem Falle ausreichenden Korrosionsschutz geben.

Das ist im Sinne unserer Arbeitshypothese recht gut verständlich, die aktivierenden Säuren wirken als ferrophile Gebilde mit organischem Kopf wie Ankerketten, die da und dort, aber jedenfalls mole-

(+) als Zusatz zu Bohrmittel H₆ besser als Bohrmittel H₆ selbst

kulardispers und diskontinuierlich verteilt, die lückenlos abdichtende Oeldecke festlegen. Sie selbst sind, wie Trurnit in Übereinstimmung hiermit festgestellt hat, für sich allein ~~film~~^{nicht} bildend.

Ich musste diesen physikalisch-chemischen Umweg machen, um Ihnen zu zeigen, was wir als Chemiker wollen. Wir müssen Moleküle bauen,

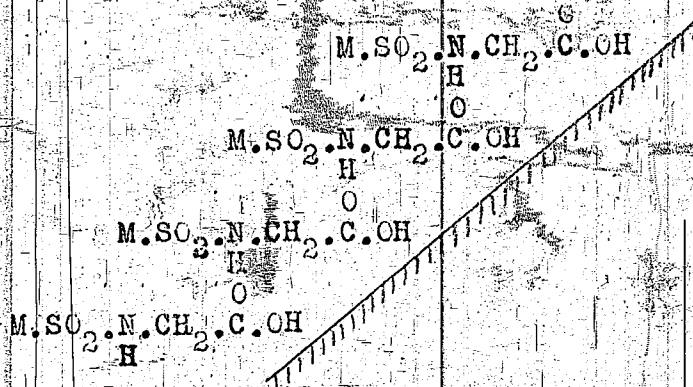
1. die polar sind, d.h. neben einem hydrophoben Rest eine hydro- und ferrophile Gruppe tragen,
2. der hydrophobe Rest muss höhermolekular und sperrig sein,
3. das Molekül muss Stellen tragen, die eine seitliche Vernetzung und Mizellbildung möglich machen,
4. der Aktivator soll möglichst Emulgator, möglichst zugleich auch Oelträger sein.

In unserm synthetischen Bohrmittel H 136 und Schneidmittel 1042 sind diese Bedingungen durch einen glücklichen Zufall vereint. Ihr tragendes Prinzip ist die

Mepasinsulfamidoesigsäure $M.SO_2.NH.CH_2.COOH$

1. Sie ist polar. Das Mepasin ist ein gesättigtes Kohlenwasserstoffgemisch mit der Kohlenstoffzahl C(14)-C(16) und einem mittleren Molekulargewicht $C_{15}H_{32} = 212$.
2. Die ferrophile Carboxylgruppe sitzt nicht am Ende, sondern infolge der besonderen Bedingungen der Sulfochlorierung des Mepasins zum mindesten über dessen Kohlenstoffkette verteilt; das bedingt einen sperrigen Bau.
3. Die Brücke zwischen hydrophober und hydrophiler Gruppe hat einen besondern Charakter. Der am Stickstoff sitzende Wasserstoff ist unter dem Einfluss der aktivierenden SO_2 -Gruppe beweglich. Er ist imstande, auf dem Weg über die Wasserstoff-

brückenbindung oder Chelation die seitliche Vernetzung der Molekülketten auf demselben Weg zu bewirken, wie das etwa bei der fibrillären Bindung der Eiweissmoleküle des Seidenfibroins stattfindet



Die Emulsionskraft der Mepasinsulfamidoessigsäure ist so gross, dass sie im Bohrmittel H6 neben ungefähr der gleichen Menge ihres Gewichtes an unverändertem Mepasin noch Mineralöl im Verhältnis 60 H6 : 40 Mineralöl in durchaus beständiger Emulsion tragen kann und damit zum Schneidmittel SL 1042 wird, das infolge seines höheren Schmierstoffgehaltes für die schwereren Zerspanungsvorgänge verwendet wird.

Das Mepasin selbst ist, wie Messungen von Dr. Trurnit im Laboratorium für Grenzflächenforschung beim Reichsamt für Wirtschaftsausbau ergeben haben, für sich nicht filmbildend. Es ordnet sich aber im Ueberschuss einem Film von reiner Mepasinsulfamidoessigsäure so zu, dass deren Packungsdichte dadurch nicht erhöht wird. Seine Moleküle lagern sich nach den artgleichen hydrophoben Enden der Säure auf. Sie stabilisieren dadurch den Film, erhöhen seine Gelaffinität und seine Emulgierkraft. Reine Mepasinfreie Mepasinsulfamidoessigsäure löst sich nur sehr träge, emulgiert sich selbst kaum, hat aber eine vorzügliche Tragfähigkeit für Kohlenwasserstoffe die - in Mizellen involiert - infolge ihres geringeren spezifischen Gewichtes die Säure in Schweben halten. Sie hat darüber hinaus eine geradezu beispielhafte Metallaffinität.

Die Metallaffinität und die Filmfestigkeit ist so gross, dass sie beim Tiefziehen der Metalle sogar die Bonderung entbehrlich macht.

Es ist ein schöner Beweis für die Brauchbarkeit der Trurnit'schen Filmprüfung an der Langmuir'schen Wage, dass er unbeeinflusst durch unsere eigenen Erfahrungen die Sonderstellung der reinen Mepasinsulfamidoessigsäure unter den anderen Komponenten des Bohrmittels H₆ (dem Mepasin, der Mepasinsulfosäure und dem Mepasinsulfamid) finden und ihre relativ hohe Metallaffinität vergleichsweise in Dyn/cm² messen konnte.

Vielleicht ist es notwendig, hier einem Einwand zu begegnen, der von den Sachbearbeitern der textilen Netzmittel erhoben werden könnte: wodurch denn bewiesen sei, dass die Mepasinsulfamidoessigsäure ihre hydrophile, d.h. also ferrophile Carboxylgruppe der metallischen Grenzfläche und ihre hydrophobe Kohlenwasserstoffgruppe dem Wasser zukehre; denn bei den textilen Netzmitteln ist das umgekehrt.

Aber hier sind auch die Voraussetzungen andere. Hier ist die Grenzfläche nicht metallisch, sondern als Faser organisch, im Falle einer verschmutzten Grenzfläche sogar fettiger Natur. Ihr legen sich die hydrophoben Enden der Emulgatoren an, die hydrophilen ragen frei ins Wasser und vermitteln das Abheben und Emulgieren des Schmutzes.

Das Aufsitzen der ferrophilen Gruppe der metallaffinen Netzmittel auf die metallische Grenzfläche wird bewiesen einmal durch die bereits erwähnten Dampfdruckversuche an Tetratriacontan, Stearon und Stearinsäure, zum andern durch einen sehr überzeugenden Versuch: hängt man in eine verdünnte emulsoide Lösung von freier Mepasinsulfamidoessigsäure blanke Eisenplättchen, dann überziehen sich diese mit einem gleichmässigen klebrigen Film der Säure, den man selbst durch mehrmaliges Spülen mit heissem Wasser nicht abbekommt. Die löslichmachenden Gruppen sitzen also sicher nicht aussen, sondern

dem Eisen zugewandt und durch die hydrophobe Kohlenwasserstoffschicht abgedeckt und geschützt.

Im Gegensatz zu den Eisenacetaten, die ja bekanntlich sehr leicht hydrolysieren, ist das Eisensalz der Mepasinulfamidoessigsäure in kochendem Wasser beständig. Das kolloidale Eisenhydroxyd, wenn es sich auch abspalten wollte, wird offenbar von den Adsorptivkräften des makromolekularen Verbandes nicht freigegeben. Nur beim Kochen mit verdünnter Säure lässt sich Eisenjod nachweisen.

Es ist nun nicht notwendig, dass die ferrophile Gruppe eine Carboxylgruppe ist; kann auch eine Sulfogruppe sein z.B. in der Mepasinulfamidomethansulfosäure $\text{MSO}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ oder in der Dodecylylsulfosäure. Nur muss bei der Sulfogruppe unter Umständen ihre leicht rostbildende Natur kompensiert werden.

Es braucht überhaupt keine typische Säuregruppe zu sein. Auch die Kombination $\text{N.SO}_2\text{NH.CO.NH.SO}_2\text{N}$ verspricht wirksam zu sein. Sie hat beiderseits grosse hydrophobe Gruppen, hat den doppelt aktivierten Brückenwasserstoff und die mittelständige CO-Gruppe, deren ferrophile Neigung bereits erwähnt wurde und die hier einen zweifellos gabeligen Bau des Moleküls bedingen muss.

Auch gehäufte Hydroxylgruppen, gehäufte Ethergruppen und gehäufte Carbonylgruppen können wirksam sein. Zucker z.B. schmiert besser als Öl, und die Igepone und Igepale werden unter etwas abgewandelten Bedingungen die in erster Linie den Rostschutz angehen, unter den Metallbearbeitungshilfsmitteln Verwendung finden können.

Es muss schliesslich, wenn man bloss auf Metallaffinität sieht, überhaupt nur ein Heteroatom anwesend sein, das Nebenvalenzen betätigen, einsame Elektronenpaare abgeben kann, z.B. S, P, Cl. Dann sind solche Moleküle zwar keine Emulgatoren mehr, wenn ihnen der aufgewie-

sene spezifische Bau dieser Ölbildner - also wesentlich die lange aliphatische Kette - abgeht, aber es sind sogenannte Hochdruckzusätze für diese typischen Filmbildner. Sie grundieren den Film dadurch, dass sie mit der Metalloberfläche in ausgesprochen chemische Reaktion treten, dadurch die Zerreißfestigkeit der Filme erhöhen und das Vorfressen von Metall auf Metall bei hohen Belastungen verhindern. Beispiele hierfür sind Dibenzyldisulfid, Dinaphtyltetrasulfid, Trikresylphosphat, Tetrachlor- und Perchlornaphtalin.

Hier ist zweifelsohne die Brücke zu den Vorgängen beim Tiefziehen der Metalle gegeben, wo eine auf das Metall aufgebrachte anorganische Zwischenschicht, die Bondierung, den Schmierfilm trägt und stützt, wenn das Metall unter hohem Pressdruck zwischen den Ziehbacken verformt wird.

Unter dem Gesichtspunkt dieser Arbeitshypothese haben wir nun eine Arbeitsteilung vorgenommen, indem eine Gruppe von Mitarbeitern wesentlich den Ausbau des hydro- und ferrophoben Kohlenwasserstoffrestes, die andere den Einfluss des ferrophilen Endes, die dritte den der mittelständigen Brücke, eine vierte die typischen Hochdruckzusätze bearbeitet. Ich will davon absehen, die hauptsächlichsten Strukturtypen herauszustellen, die wir uns zu entwickeln vorgenommen haben. Sie sind den Sachbearbeitern bekannt.

Wir werden freilich immer darauf gefasst sein müssen, dass die Erfahrung unseren Vermutungen zuwiderläuft. Die chemische und physikalisch-chemische Bearbeitung und Beherrschung des Schmiermittelgebietes wird nämlich dadurch besonders erschwert, dass die Notwendigkeit Rohstoff zu sparen, bzw. in unseren Maschinen- und Montagehallen nicht unnötige Mengen leicht brennbarer Produkte zu stapeln uns dazu zwingt, nicht mit den reinen Schmierstoffkonzentraten, sondern mit hochverdün-

BAG Target
3413 22/19

ten wässrigen Emulsionen zu fahren und die Eigenschaften der Konzentrate nicht ohne weiteres auf beliebig gestreckte Emulsionen extrapoliert werden dürfen.

Aber das ist ja eben der Sinn einer Arbeitshypothese, dass sie ein Ziel setzt, dem gegenüber Abweichungen als solche überhaupt erst erkannt werden und ohne dieses Ziel unerkennbar bleiben würden.

Ein nicht minder schweres Problem erhebt sich ja für uns noch überdies am Rande unseres Arbeitsgebietes: die Frage nämlich, wie wir denn nun prüfen sollen, ob unsere synthetischen Produkte den gewünschten technischen Effekt haben; denn Metallaffinität und Aufziehvermögen sind zweifelsohne die ersten Voraussetzungen der Schmierwirkung, aber sie sind allein nicht hinreichend, dieses sehr komplexe Phänomen zu begreifen.

Die bekannten physikalisch-technischen Prüfgeräte scheinen bei Emulsionen leider zu versagen, und die grosstechnische Prüfung in der Praxis fordert einmal vom Synthetiker zuviel Substanz und ist zum andern soviel Einflüssen (der Vielfalt der Bearbeitungsvorgänge, der wechselnden Güte von Werkzeug und Werkstoff und schliesslich menschlicher Unzulänglichkeit) unterworfen, dass nur mühevoll und kritische Grosszahlforschung Erfolg verspricht.

BAG Target
3413 2-2/19

Zusammenfassung

In der Entwicklung unseres Bohröles H 136 und Schneidmittels SL 1042 war der praktische Erfolg der theoretischen Erkenntnis vorausgeeilt. Erst der Wunsch, spezifische Hochdruckzusätze zu synthetisieren, die diese Produkte auch für die schwersten Belastungen brauchbar machen sollten und die Notwendigkeit, sich bei einer möglichen Gefährdung der Kogeneration rechtzeitig nach Ausweichprodukten umzusehen, liessen am Studium einer grossen Zahl ausgewählter Verbindungen den spezifischen Charakter der Mepasinsulfamidoessigsäure als des tragenden Prinzips unseres Bohr- und Schneidöltyps richtig erkennen.

In Analogie zu den zunächst auffallendsten Eigenschaften der faseraffinen, direkt ziehenden Farbstoffe hat man für die schmierfilmbildenden Öle den Begriff der Metallaffinität geprägt. Aber diese Analogie trifft nicht das wesentlich Unterscheidende der chemischen Strukturen, die zwar in beiden Fällen gestreckte Moleküle darstellen, bei den substantiven Farbstoffen aber möglichst gleichförmig über die ganze Kettenlänge verteilte Dipole (gereichte konjugierte Doppelbindungen), bei den metallaffinen Substanzen dagegen möglichst asymmetrisch liegende zur Voraussetzung haben. Während dort eingebaute Fettreste den substantiven Charakter stören, sind sie dem metallaffinen förderlich.

Die Struktur der Schmierfilmbildner gleicht also vielmehr der der textilen Netzmittel. Sie sind langkettige, wesentlich aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einseitig polarer saurer Gruppe, die sich in Hauptvalenzbindung dem Metall oder der dem Metall als Zwischenträger aufliegenden Bonderschicht zuorientiert, während der Kohlenwasserstoffrest des Moleküles über Nebervalenzen, Wasserstoffbrückenbildung und van der Waalsche Kräfte die seitliche Vernetzung der Moleküle und die Filmbildung bewirkt. Sie tragen im Gegensatz zu den substantiven Farbstoffen in wässriger Verteilung nicht den Charakter von Suspensions- sondern von Emulsionskolloiden, Quellbarkeit und Dehydratation, Myelin- und Mizelbildung mit ausgesprochener laminarer und quergestreifter Polarisation sind das gemeinsame Kennzeichen der bisher am besten ansprechenden metallaffinen Substanzen, der Mepasinsulfamidoessigsäure, der Dodecylphenoxyessigsäure und der Dodecylxylolsulfosäure. Sie sind typische Emulgatoren, die befähigt sind, Mineralöle in bemerkenswert hoher Konzentration in durchaus stabiler Emulsion, ja selbst in hochviskoser kolloidaler Lösung zu halten. Dabei scheint grundsätzlich die Summe der verlangten technischen Eigenschaften niemals durch ein Einstoffsystem, sondern immer nur durch Kombination erreichbar zu sein, ohne dass sich bisher allerdings - von der Verhinderung der Rostneigung abgesehen - hierfür leitende Gesichtspunkte ergeben hätten.

Niedrig molekulare, rein aromatische Kohlenwasserstoffe sind nicht metallophil. Sie erhalten diese Eigenschaft erst dann wenn die Ringe in kettenförmige Verknüpfung treten oder durch längerkettige aliphatische Reste substituiert sind, oder hydroaromatischen Charakter haben und der die ferrophile Gruppe tragende endständige Ring mit dem nächst benachbarten durch eine Carbonyl- oder Methylenbrücke verknüpft ist, Verbindungen, die also etwa den Typ einer aliphatisch substituierten Perhydrobenzoyl oder -benzyl-o-benzoensäure entsprechen.

Niedrig molekulare hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, die diese Voraussetzungen nur zum Teil erfüllen z.B. 5-Benzoyl-tetrahydroacenaphthen-2-carbonsäure haben wohl im Oberflächenschutz deutliche Affinität

BAG

Target

3413

2.2/19

sind aber nicht imstande ohne Paarung mit (wenn auch nur geringen Anteilen) Bohrmittel Öl oder Mineralöl lückenlos dichtende Schutzfilme zu geben.

Als Korrosionsschutzmittel für Treibstoffe muss die Carboxylgruppe in Form ihres Ammon- oder Cyclohexylaminsalzes oder durch Veresterung benzinlöslich gemacht sein.

Die Entwicklung ausgesprochener Hochdruckzusätze als blosser Aktivatoren - rohstoffseitig das reizvollste Problem - macht insofern bis jetzt die grösseren Schwierigkeiten, als die Wirkung etwa in Vollölgemischen bewährter Substanzen nicht ohne weiteres auch von deren Emulsionen erwartet werden darf und die bekannten physikalischen Prüfmethoden für die Beanspruchung der Emulsion nicht immer widerspruchsfrei und mit der praktischen Prüfung übereinstimmende Ergebnisse gebracht haben.

Die bisherige wissenschaftliche Bearbeitung des Problems der metallsubstantiven Verbindungen hat damit neben einer wesentlichen Aufklärung und Abgrenzung der strukturellen Voraussetzungen für die spanabhebende und spanlose Formung für die Hydraulik, den Oberflächen- und Korrosionsschutz eine Reihe neuer Kombinationen herausgestellt, die zwar noch nicht die bestmögliche Lösung, aber doch immerhin einen erfolgversprechenden Weg zu einer solchen darstellen und den weiteren Einsatz wissenschaftlicher Arbeit rechtfertigen.

Amstel

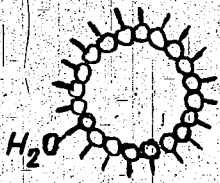
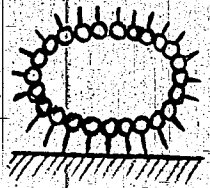
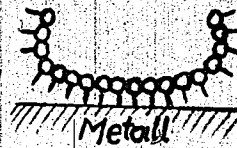


Bild 1



2



3



4

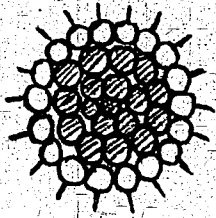
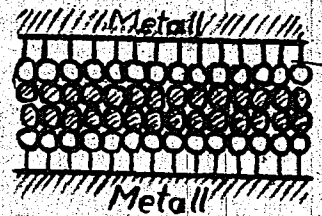


Bild 5



6



9

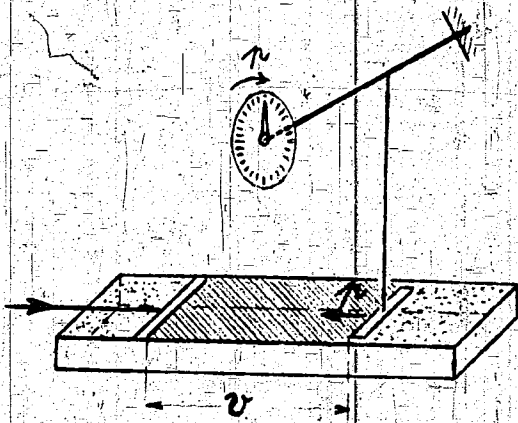


Bild 7

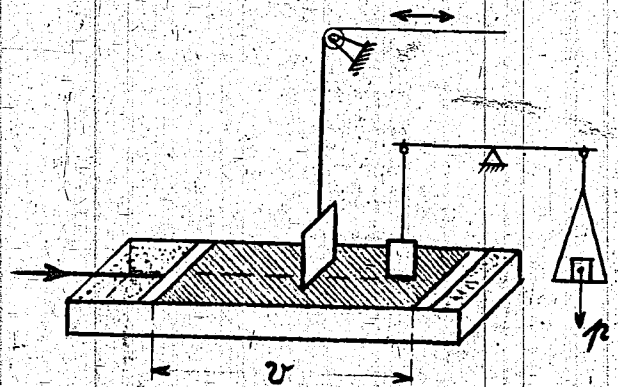


Bild 8

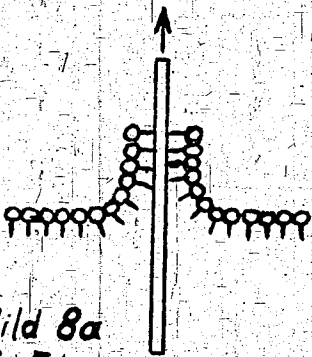


Bild 8a
Z = Film

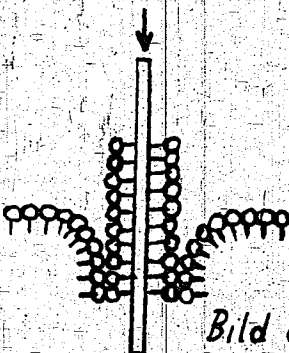
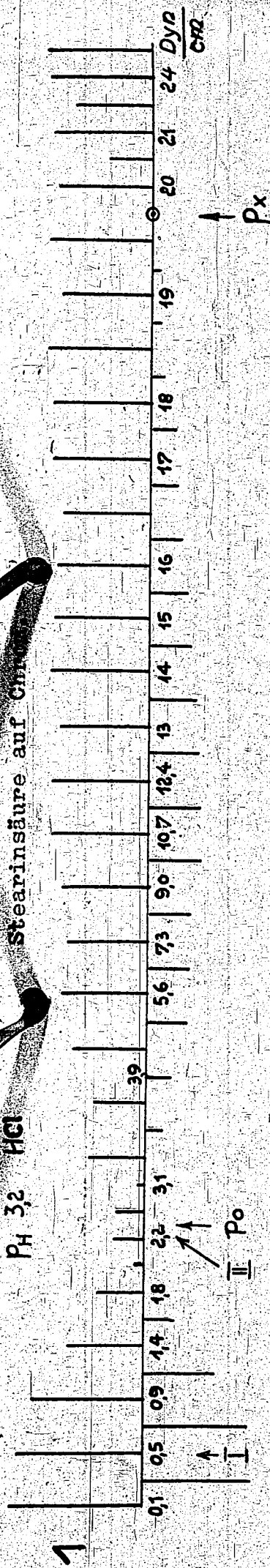


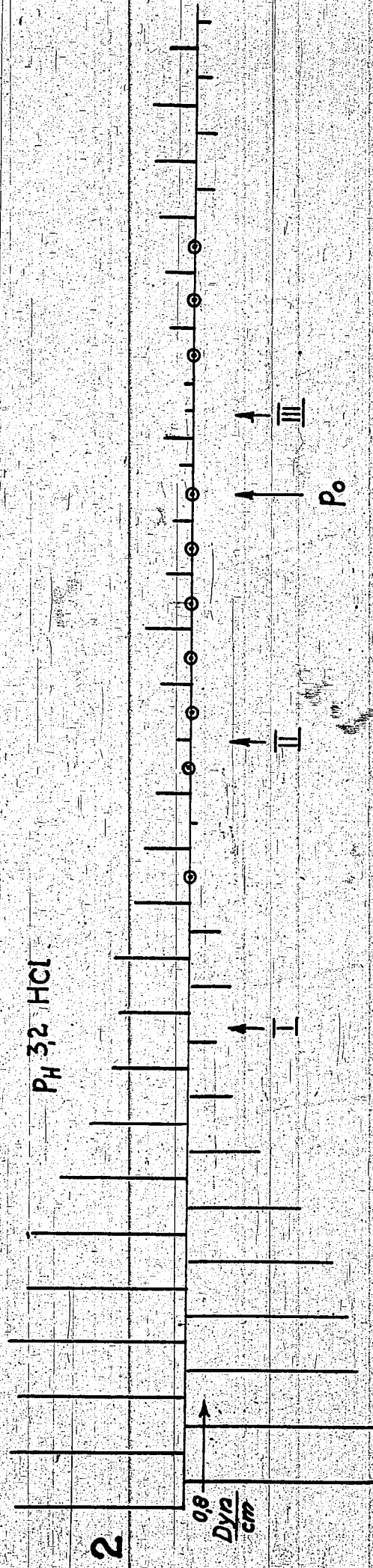
Bild 8b
X = Film

BAG - Target
3413 22/19

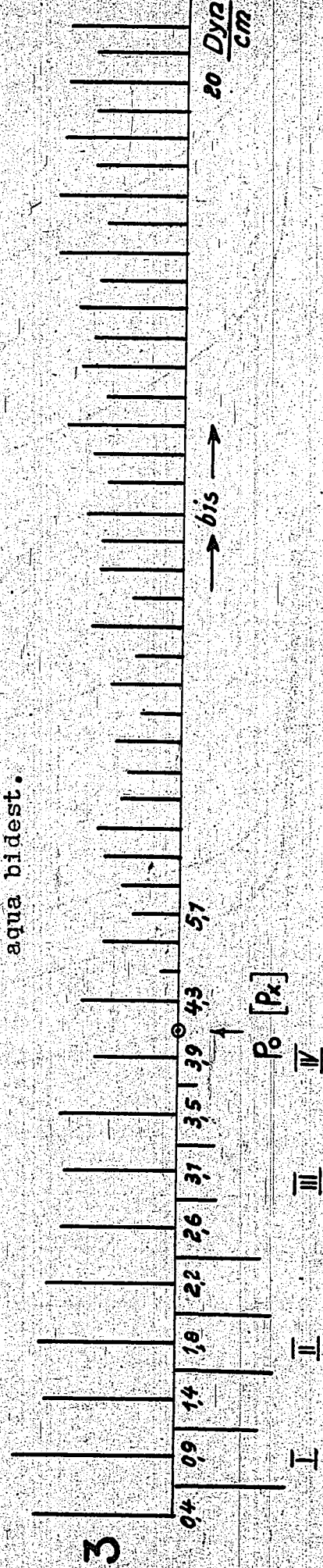
PH 32 HCl



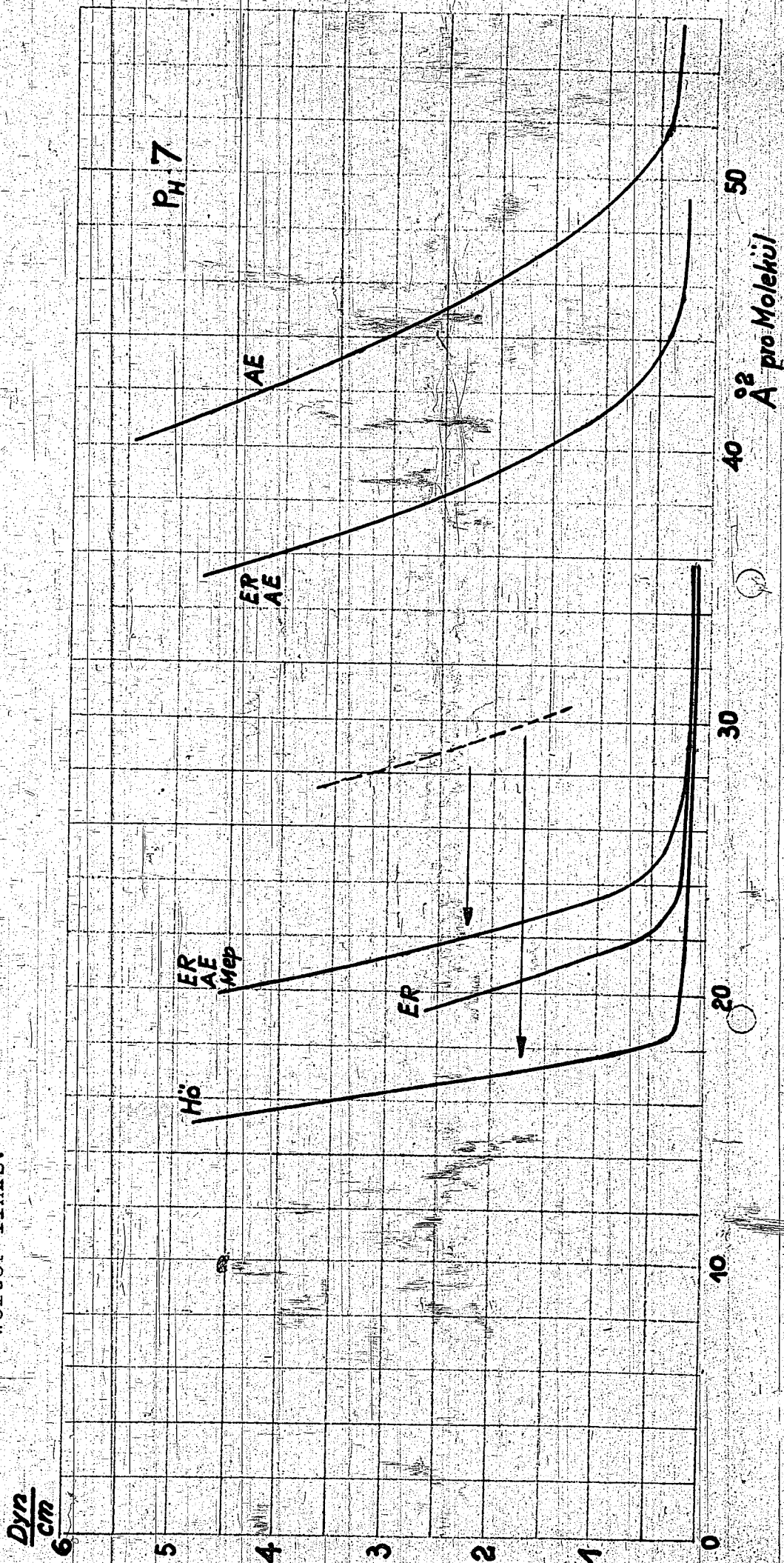
PH 32 HCl



agua bidest.



Blatt 3: Säure ER und Amid E und verschiedene Mischungen aus beiden und mit Mepasin.
 Gestrichelt ist die Lage einer theoretischen Mischkurve einer Mischung
 von A^{E+} ER mit Mepasin gezeichnet. Die wirkliche Mischkurve liegt weiter
 links (Wechselwirkung bewirkt Kondensation). Die Kurve von Hö liegt noch
 weiter links!



ER

0,6 12

PH 3

AE

0,8 21

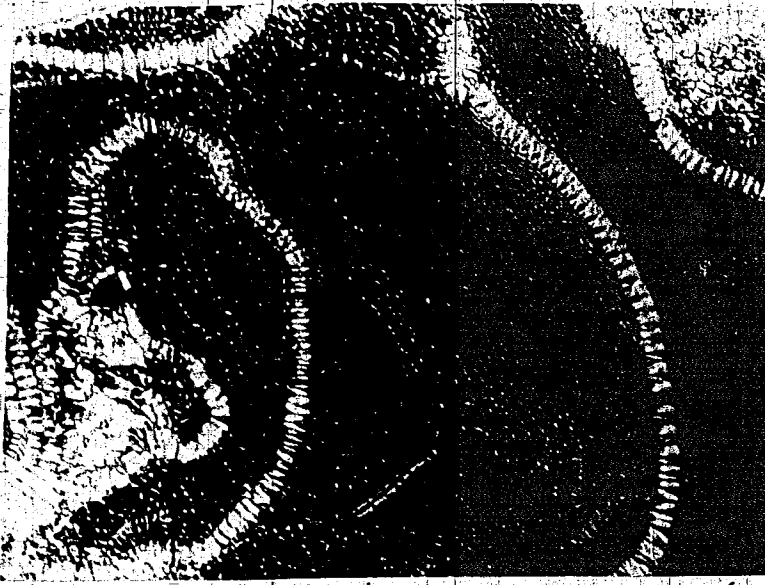
ER + AE

0,7 10 13

BAG Target
3413 22/19

Hö

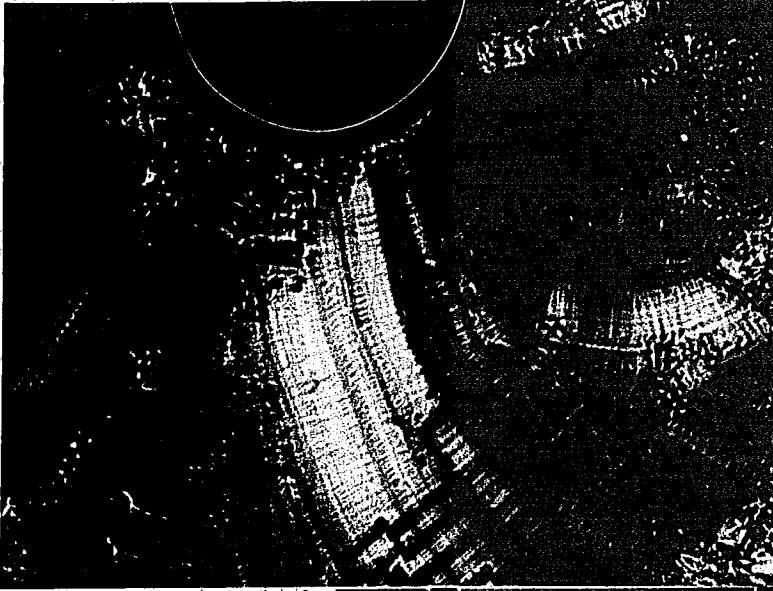
0,8 11 13



Mepasinsulfonamid-
essigsäure

Pol.

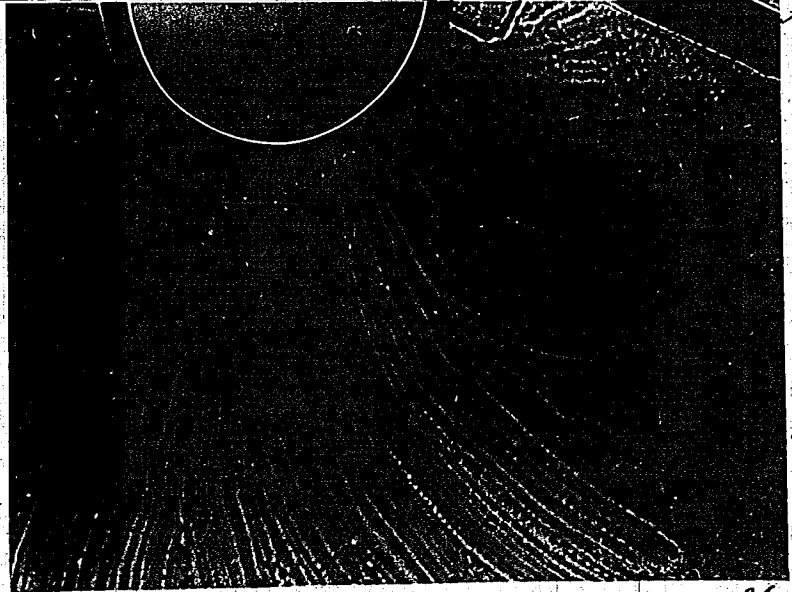
2755/23



P 12- Xylolsulfosäure

Pol.

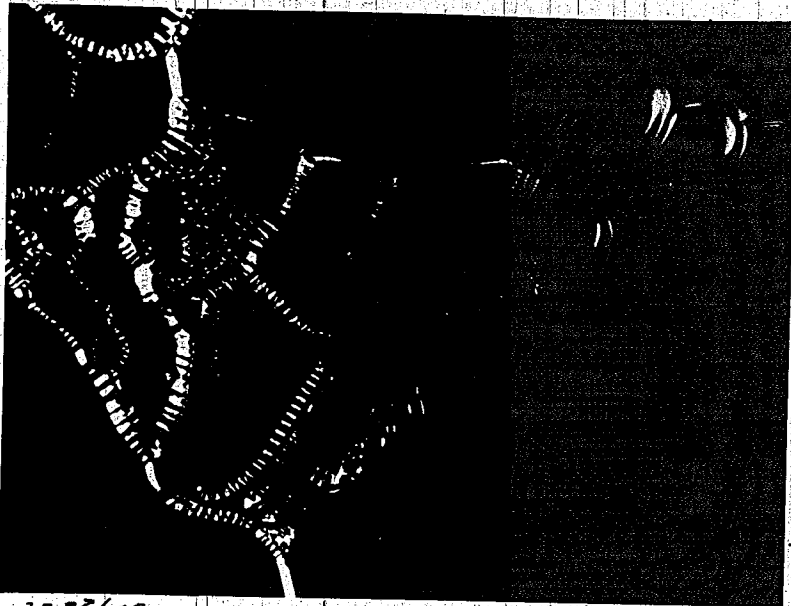
2953/25



Kellf.

BAG Jarret
3418 22/19

Dodecylphenoxyessigsäure



2953/15

Pol.

Hellf



176

BAG Target

3413 22/19