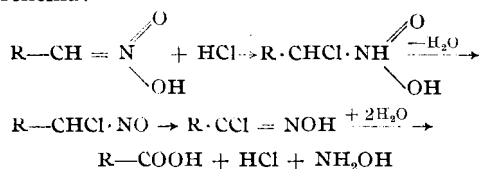


von Nitroverbindungen in Carbonsäuren ermöglicht. Diese Reaktion, die im Prinzip bereits von V. Meyer¹³⁵⁾ und Geuther¹³⁶⁾ beschrieben wurde, ist in neuerer Zeit von Lippincott u. Hass¹³⁷⁾ erneut bearbeitet worden. Durch Umsetzung von Nitroparaffinen, z. B. 1-Nitro-propan, mit 85% Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur ohne Druck, wurde neben Hydroxylaminsulfat Propionsäure in 96% Ausbeute erhalten. Schwefelsäure hat sich gegenüber anderen vorgeschlagenen Säuren, wie Salzsäure und Phosphorsäure, als vorteilhaft erwiesen. Der Reaktionsverlauf scheint in seinen Einzelphasen noch nicht geklärt zu sein. Nenitzescu u. Isacescu¹³⁸⁾ vertreten das folgende Reaktionsschema:



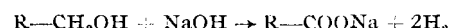
¹³⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1168 [1873].

¹³⁶⁾ Ebenda **7**, 1620 [1874].

¹³⁷⁾ Ind. Engng. Chem. **31**, 118 [1939]; vgl. a. Amer. Pat. 2 113 812 (Purdue Research Found.). Amer. Pat. 2 113 813, 2 113 814 (Commercial Solvents Comp.); Chem. Ztbl. **1938** II, 176.

¹³⁸⁾ Bul. Soc. Chim. Romania **14**, 53 [1932]; Chem. Ztbl. **1933** I, 1114.

Neue Veröffentlichungen und Patente beschäftigen sich mit der Umsetzung von Alkoholen mit Ätzkalken zu Carbonsäuren nach dem Schema:



Diese Darstellungsart für Carbonsäuren ist von Dumas u. Stass¹³⁹⁾ gefunden, von Weizmann u. Garrard¹⁴⁰⁾ und insbes. von Reid, Worthington u. Larchar¹⁴¹⁾ in neuerer Zeit unter Anwendung moderner apparativer Hilfsmittel ausgebaut worden. Reid arbeitet im Autoklaven bei Temperaturen oberhalb 320° mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Ätzkalken. Durch den frei werdenden Wasserstoff entstehen Drucke bis 400 atü. Die angegebenen Ausbeuten sind recht gut, z. B. wird Äthanol mit Ätznatron bei Anwendung geeigneter Reaktionsverhältnisse zu 99% in Essigsäure übergeführt. Auch für verschiedene andere Alkohole ist die Reaktion in Anwendung gebracht worden. Bevor jedoch über die Allgemeingültigkeit der Reaktion etwas ausgesagt werden kann, erscheint ein weiterer Ausbau notwendig.

Eingey. 5. Juli 1940. [A. 82.]

¹³⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **35**, 129 [1840].

¹⁴⁰⁾ J. chem. Soc. London **117**, 324 [1920].

¹⁴¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 99 [1939].

Untersuchungen über den Schmierzustand in der Grenzreibung*)

Von Prof. Dr.-Ing. E. Heidebroek, T.H. Dresden

Bei den Untersuchungen über den Zustand eines Schmierfilms zwischen Wälz- oder Gleitflächen, die hohe Belastungen zu übertragen haben, wie bei Lagern, Zahnrädern, Rollen u. dgl., stößt man häufig auf die Tatsache, daß sich die Druck- und Strömungsverhältnisse bei sehr geringer Stärke des Films mit den Ansätzen der hydrodynamischen Gleittheorie nicht mehr in Einklang bringen lassen. Als einzige physikalische Größe erscheint in diesen Ansätzen die Zähigkeit η [kg·s/m²], im Viscosimeter gemessen. Diese ist außer von der Temperatur u. a. auch vom Druck abhängig; geraten die Spalte in eine Größenordnung von 1 μ und darunter, so entsteht der Zustand der „Grenzreibung“, ein an sich umkehrbarer, echter Schmierzustand, bei dem zwar

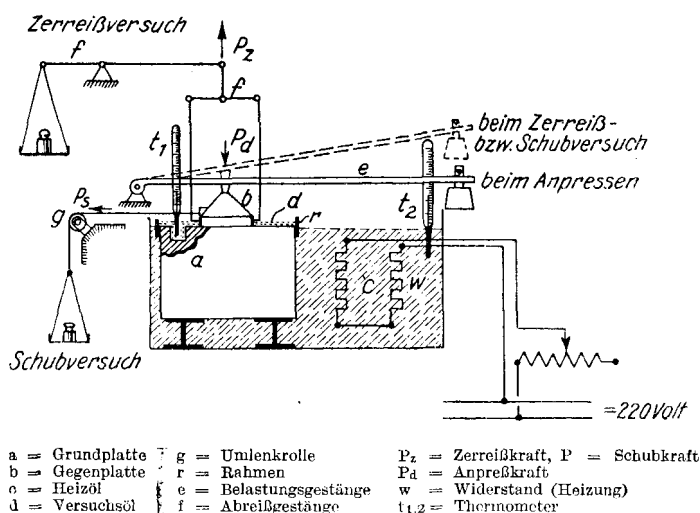


Abb. 1. Schema der Versuchsvorrichtung.

die mit außerordentlicher Kraft an der Oberfläche verankerten Ölmoleküle nicht weggedrückt werden und noch keine metallische Berührung eintritt, aber in dieser Grenzschicht die Oberflächenkräfte der begrenzenden Fläche auf die Struktur und die Orientierung der Molekülgruppen bereits einwirken, namentlich wenn man berücksichtigt, daß die mikrogeometrischen Unebenheiten sich auf wenige Moleküllagen in ihren Spitzen einander nähern können.

Die physikalisch-chemische Forschung widmet diesen Grenzflächen-Erscheinungen in letzter Zeit große Aufmerksamkeit, besonders was die Grundtatsachen betrifft. Die dabei bisher gewonnenen Erkenntnisse ließen vermuten, daß

*) Nach einem Vortrag vor der Hauptversammlung des DVM in München am 14. Juni 1940.

die Wirkung dieser unzweifelhaft vorhandenen Einflüsse auch mit technischen Maßgrößen und Methoden nachweisbar sein müßten und gaben Veranlassung zu den in folgenden auszugswise wiedergegebenen Versuchen, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird¹⁾.

Bringt man auf einer sauber geschliffenen Grundplatte aus Stahlguß nach Abb. 1 eine zähe Schmierflüssigkeit auf und legt in diese eine Abreißplatte von etwa 50 mm Dmr., die ebenfalls sauber geschliffen ist, so kann man zwischen den beiden Platten einen „Kontaktzustand“ herstellen, wenn man zunächst unter leichter Hin- und Herbewegung die obere Platte mit einem Gewicht andrückt. Nach 1–2 min Andrückzeit bewegt sich die obere Platte immer schwerer und sitzt schließlich ruckartig fest (Kontaktzustand). Nunmehr schaltet man das Andrückgewicht aus und belastet die obere Platte entweder durch eine gleichmäßige Zugkraft senkrecht zur Fläche oder durch eine Schubkraft parallel zu ihr. Nach einer gewissen Zeit (Abreißzeit) reißt der Kontakt ab. Mißt man diese Zeit, die je nach der aufgewendeten Kraft einige Minuten oder auch viele Stunden betragen kann, so ergibt sich in vielfacher Wiederholung eine Gesetzmäßigkeit von der Form

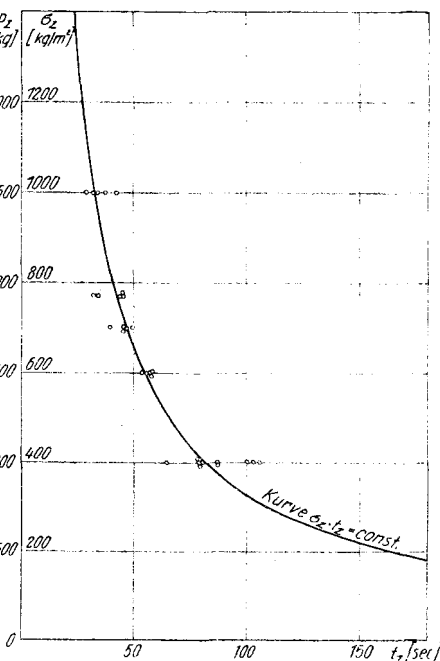


Abb. 2. Das ZerreiBgesetz $\sigma_z \cdot t_z = \gamma_z = \text{konst.}$ Rotguß/Stahlguß, Öl A bei 22°.

$\sigma \cdot t = \text{const.}$, d. h. $\sigma_z \cdot t_z = \gamma_z = \text{const.}$ bei Zug, $\tau_s \cdot t_s = \gamma_s = \text{const.}$ bei Schub; es erscheint immer $\sigma = f(t)$ als gleichseitige Hyperbel (Abb. 2), wobei σ in kg/m² die spezifische Flächenbelastung darstellt. Kürzere Abreißzeiten entsprechen großen Spannungen und umgekehrt. Bezeichnet η die

¹⁾ Pietsch, Dtsch. Kraftfahrtforsch., Heft 59 [1941]; Heidebroek-Pietsch, Forsch.-Gebiet Ingenieurwes., Februarheft [1941].

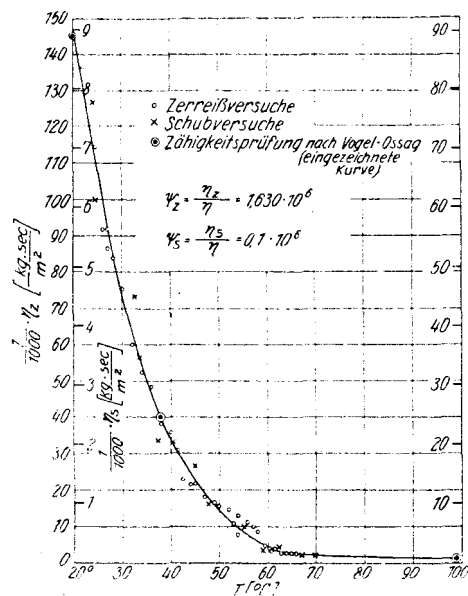


Abb. 3 Versuche mit Öl B.

Voraussetzung für richtige Messungen ist die Feststellung des einwandfreien Kontaktzustandes. Wie Abb. 4 zeigt, ist dieser an eine bestimmte, je nach der Andrückkraft veränderliche Andrückzeit gebunden. Abreiβversuche unterhalb des Kontaktpunktes ergeben bei Zugversuchen auch stets

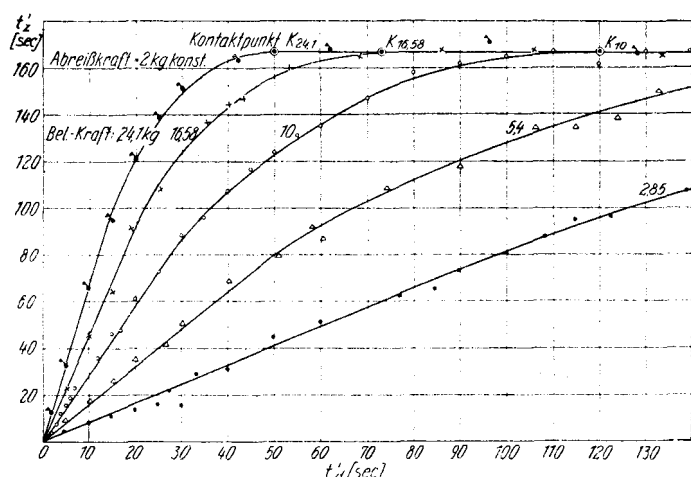
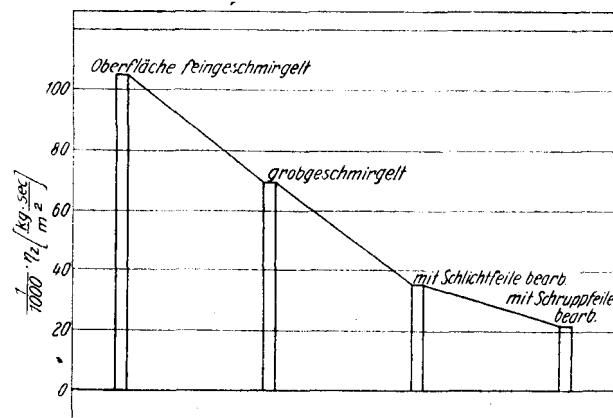


Abb. 4. Ermittlung der Kontaktpunkte aus Andrück- und Zerreiβzeiten, Öl B bei 21°.

die gleiche Gesetzmäßigkeit $\sigma \cdot t = \text{const.}$; bei Schub gelingen sie nur aus dem Kontaktzustand heraus.

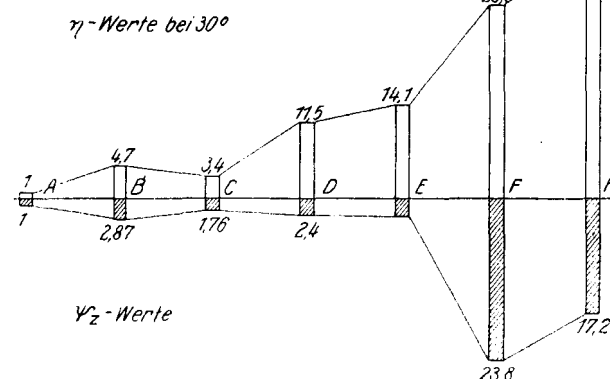
Die Abreiβzähigkeiten η_z und η_s bzw. die Kennziffern ψ_z und ψ_s stehen bei den meisten Ölen in einem nahezu konstanten Verhältnis zueinander ($\psi_z/\psi_s = 16:1$), bei einzelnen ergeben sich größere Abweichungen. Von großem Einfluß ist der Zustand der mikrogeometrischen Oberflächen-Beschaffenheit, wie in erster Annäherung Versuche nach Abb. 5 zeigen. Dagegen macht sich die Größe der Abreiβplatte erst unter-


Abb. 5.
Einfluß der Oberflächenbearbeitung auf den Zerreiβversuch, Stahl/Stahlguß, Öl A bei 22°.

halb einer gewissen Grenze durch den Einfluß der Randzone bemerkbar. Plattengrößen von 30, 40, 50 mm und darüber ergeben die gleichen Werte.

Versuche mit verschiedenen Werkstoffpaarungen von annähernd gleichem Oberflächenzustand ergeben grundsätzlich verschiedene Werte; dies konnte auch an geeichten Versuchsplatten festgestellt werden, die von der Firma Zeiss, Jena, auf bestimmte meßbare Rauigkeitsgrade geschliffen waren. Dies läßt darauf schließen, daß die Grenzflächenkräfte verschiedener Werkstoffpaarungen auch verschiedenartige Orientierungszustände des Ölfilms zur Folge haben, so daß man auf diesem Wege u. U. Aufklärung über das verschiedenartige Verhalten gewisser Paarungen in der Lagerpraxis gewinnen kann.

Ordnet man die gefundenen Werte der Kennziffern ψ_z als Vielfaches des einem Eichöl zugehörigen Wertes der Größe nach und stellt sie den viscosimetrischen Zähigkeiten η gegenüber (Abb. 6), so zeigt sich, daß zwar größeren Werten η i. allg. auch größere Werte von ψ_z entsprechen, daß aber bei beiden verschiedene Gesetzmäßigkeiten in der


Abb. 6. Vergleich der η - und ψ_z -Werte.

Größenordnung auftreten; d. h. in den Werten ψ_z werden charakteristische Kennzeichen der Öle gemessen, die mit der üblichen Zähigkeitsmessung nicht erfaßt werden.

Wiederholt man den Abreiβvorgang periodisch mit großer Frequenz derart, daß Andrück- und Abreiβvorgänge kurzzeitig aufeinanderfolgen, so kann man nach etwa $2,4 \cdot 10^6$ Wechseln deutliche Korrosionswirkungen zwischen Stahl und Stahl erzeugen, die auf ein Herausreißen von Metallteilchen durch die bei ganz kurzen Abreiβzeiten entsprechend hohen Abreiβspannungen schließen lassen, wie das Gesetz $\sigma \cdot t = \text{const.}$ es verlangt. Es scheint dabei eine Art Siedeverzug vorzuliegen, der gestattet, daß die Abreiβspannungen weit über die Dampfspannung der Flüssigkeit hinausgehen.

Beim Abwälzen von Zahnflanken aufeinander treten sowohl Gleitbewegungen als auch senkrechte Abreiβvorgänge auf, die letzteren vorzugsweise im Rollkreis, wo reine Rollbewegung vorliegt. Jede Rollbewegung zylindrischer Flächen bedeutet aber, kinematisch betrachtet, ein senkrechtes Abheben des momentanen Rollpunktes von der Gegenfläche. Versieht man die Schmierfläche zweier Versuchszahnräder mit einer einmaligen Filmdicke von gemessener Stärke, so kann man an der im Laboratorium des Verfassers zuerst entwickelten Zahnradmeßvorrichtung während des Laufes die Größe der Reibungsausschläge oscillographisch aufnehmen¹⁾ und die Lebensdauer einer Schmierung bis zum Eintreten von Reibsprüngen bestimmen. Es zeigt sich in erster Annäherung, daß diese Lebensdauerzeiten etwa mit $3/\psi_s$ für verschiedene Öle verlaufen und daß — ohne Beziehung zu dem Viscosimeterwert η — die Reibungsausschläge der Öle mit hohem ψ -Wert am kleinsten ausfallen und umgekehrt. Gewisse Öle synthetischer Natur mit hohen ψ -Werten gestatten, die Reibungsausschläge durch innere Formänderungsarbeit des tragenden Ölfilms so erheblich herabzusetzen, daß ein nahezu geräuschloser Lauf erzielt wird.

¹⁾ Dietrich Dtsch. Kraftfahrtforsch., Heft 25 [1939].

Es gewinnt also den Anschein, daß die geschilderten Versuche, die mit rein hydrodynamischen Methoden nicht mehr erklärt werden können, die für die Schmieretechnik wichtigen Eigenschaften der Schmierstoffe, d. h. ihre „Schmierfähigkeit“, besser zu erforschen gestatten als die bisher angewandten, mehr statistischen Methoden. Die Versuche stellen nur einen ersten Schritt dar und werden an systematisch aufgebauten Ölreihen weitergeführt. Ihre eigentliche Deutung können sie nur durch die physikalisch-chemische Grundlagenforschung erhalten, die sich auch den noch wenig geklärten

thermodynamischen Vorgängen in der Grenzschicht zuwenden muß. Die von Debye und anderen Forschern angenommene quasi-kristalline Struktur zäher Flüssigkeiten findet durch die beschriebenen Versuche eine Bestätigung; der festgestellte „Kontaktzustand“ in angedrückten Grenzschichten läßt sich jedenfalls als ein Zustand „fixierter Struktur“ deuten und gibt dem Ingenieur die Möglichkeit, auf die Beanspruchung des „Werkstoffs“ Öl gewisse, aus der Technik der metallischen Stoffe geläufige Betrachtungsmethoden sinngemäß zu übertragen.

Eingeg. 13. Dezember 1940. [A. 117.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die colorimetrische Kupferbestimmung in Leichtmetall-Legierungen

Von REA SCHUBERT, Lautawerk

Mitteilung aus der Forschungs- und Entwicklungsstelle der Vereinigten Aluminium-Werke A.-G., Lautawerk (Lausitz)

Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers in Leichtmetall-Legierungen erfolgt am zweckmäßigsten ohne Abtrennung von Begleitmetallen dadurch, daß diese durch Zugabe einer organischen Säure in Komplexverbindungen überführt werden.

Die übliche Verwendung von Weinsäure^{1,2)} hat aber den Nachteil, daß bei Gegenwart von Mangan die Lösung sich sehr bald durch kolloidal gelöstes Mangandioxydhydrat braun verfärbt. In diesem Fall ist es erforderlich, ein Reduktionsmittel anzuwenden, das in ammoniakalischer Tartratlösung die Wirkung des Luftsauerstoffs auf den Mangankomplex aufhebt, ohne jedoch das zweiwertige Kupfer zu reduzieren. Schweflige Säure ist unter Innehaltung eines bestimmten pH-Gebietes für diesen Zweck geeignet³⁾.

Dieses immerhin mit einigen Umständen verknüpfte Verfahren erübrigt sich, wenn man an Stelle von Weinsäure die komplexbildenden Begleitelemente durch Zusatz von Citronensäure maskiert.

Beim Vorhandensein größerer Eisenmengen tritt hierbei zwar eine Verfärbung der ammoniakalischen Lösung nach Grün ein, diese bleibt jedoch ohne Einfluß auf die Bestimmung des Kupfers, sobald ein Gelb- oder Rotfilter in den Strahlengang des Colorimeters eingeschaltet wird (Tabelle 1).

Tabelle 1. Diese, sowie die in Tabelle 2—4 aufgeführten Messungen wurden mit dem lichtelektr. Colorimeter nach Dr. B. Lange durchgeführt. (6 V, 15-Watt-Lampe; 100 cm³-Küvette).

Citronensäure				Weinsäure			
% Cu	% Fe	Filter	Wärme-F.	% Cu	% Fe	Filter	Wärme-F.
		gelb	rot			gelb	rot
0,20	—	0,045	0,052	0,045	0,052		
0,20	0,40	0,045	0,051	0,045	0,052		
0,20	0,60	0,045	0,053	0,045	0,051		
0,20	0,80	0,045	0,052	0,045	0,053		
0,40	—	0,090	0,107	0,090	0,107		
0,40	0,80	0,090	0,107	0,092	0,111		
0,40	1,20	0,090	0,106	0,092	0,113		
0,40	1,60	0,090	0,107	0,093	0,112		
0,60	—	0,135	0,162	0,136	0,162		
0,60	1,20	0,135	0,163	0,140	0,167		0,130
0,60	1,80	0,135	0,163	0,137	0,164		
0,60	2,40	0,135	0,163	0,139	0,167		
0,80	—	0,182	0,215	0,182	0,215		
0,80	1,60	0,185	0,218	0,183	0,217		0,160
0,80	2,40	0,184	0,218	0,186	0,224		
0,80	3,20	0,184	0,218	0,189	0,230		
1,00	—	0,228	0,268	0,228	0,268		
1,00	2,00	0,229	0,270	0,230	0,270		
1,00	3,00	0,230	0,269	0,232	0,272		
1,00	4,00	0,229	0,270	0,232	0,272		

Der Mangancitratkomplex ist der Einwirkung des Luftsauerstoffs in weitaus geringerem Maß ausgesetzt als die entsprechende Weinsäureverbindung, so daß derartige Lösungen wenigstens 24 h hindurch einwandfrei gemessen werden können.

Es muß jedoch besonders darauf hingewiesen werden, daß die Anwesenheit von Al bei der Fixierung des Mn durch Citronensäure unerlässlich ist, weil Fehlergebnisse sonst unvermeidlich sind (Tabelle 2 u. 3).

Tabelle 2.

Mit Citronensäure									
Ohne AlCl ₃ -Lsg.					Mit AlCl ₃ -Lsg.				
% Cu	% Fe	% Mn	Filter		% Cu	% Fe	% Mn	Filter	
			gelb	rot				gelb	rot
0,50	—	—	0,114	0,134	0,50	—	—	0,114	0,134
0,50	1,00	—	0,114	0,135	0,50	—	0,50	0,114	0,134
0,50	1,50	—	0,114	0,134	0,50	—	1,00	0,114	0,134
0,50	2,00	—	0,114	0,135	0,50	—	1,50	0,115	0,134
0,50	—	1,00	0,200	0,210	0,50	0,20	1,00	0,114	0,132
0,50	—	1,50	0,205	0,210	0,50	0,40	1,00	0,115	0,134
0,50	—	2,00	0,210	0,215	0,50	0,60	1,00	0,115	0,134

Tabelle 3. Mit Citronensäure in Anwesenheit von Aluminium.

% Cu	% Mn	Filter	
		gelb	rot
0,20	—	0,045	0,052
0,20	0,20	0,045	0,053
0,20	0,40	0,045	0,052
0,20	0,60	0,045	0,053
0,40	—	0,090	0,107
0,40	0,40	0,090	0,108
0,40	0,80	0,090	0,109
0,40	1,20	0,090	0,109
0,60	—	0,136	0,162
0,60	0,60	0,136	0,162
0,60	1,20	0,136	0,162
0,60	1,80	0,138	0,163
0,80	—	0,182	0,215
0,80	0,80	0,182	0,217
0,80	1,60	0,180	0,217
0,80	2,40	0,184	0,218
1,00	—	0,228	0,268
1,00	1,00	0,228	0,270
1,00	2,00	0,228	0,268
1,00	3,00	0,228	0,267

Das Aluminium wurde jeweils in Form einer Standard-AlCl₃-Lösung zugesetzt, die im Liter 80 g Al enthält; hierzu wurde reinstes AlCl₃·6H₂O verwendet. Alle übrigen Metalle gelangten vorwiegend als Chlorid, teilweise auch als Sulfat zur Anwendung.

Die in Tabelle 1 und 3 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen außerdem, daß selbst bei Gegenwart der vierfachen Menge Eisen und der dreifachen Menge Mangan einwandfreie Kupferbestimmungen möglich sind.

Vergleichsweise durchgeführte Messungen mit Lösungen der gleichen Zusammensetzung, wie in den Tabellen 2 u. 3 angegeben, nur unter Zusatz von Weinsäure an Stelle von Citronensäure, ergaben in jedem Falle zu hohe Kupferwerte (Abb. 1).

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die Beständigkeit citronensäurehaltiger ammoniakalischer Kupferlösung, bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Mengen Eisen und Mangan. In diesem Falle wurde eine Cu-Al-Mg-Legierung (4,01 % Cu, 0,13 % Fe, 0,52 % Mn, 0,10 % Si, 0,62 % Mg) verwendet, deren Lösung mit steigenden Mengen Eisen und Mangan, beide in Form von Standardlösungen ihrer analysenreinen Chloride (1 g Fe — 1 g Mn/l), versetzt wurde.

¹⁾ R. Bauer u. J. Eisen, diese Ztschr. 52, 459 [1939].

²⁾ G. G. Geuer, Chem. Apparatur 24, 333 [1937].