

Methylester der 5-Hydroxymethyl-azulen-carbonsäure-(1) (XXII): Zu 65 mg *Azulen-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester* in 10ccm absol. Äther ließ man die äquimolare Menge einer äther. Lithiumalanatlösung zutropfen, zersetzte nach 2 Stdn. mit Eis und arbeitete auf, wie üblich. Insgesamt wurden 850mg Dicarbonsäureester reduziert. Nach Chromatographieren in Cyclohexan über Aluminiumoxyd und dreimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bildete *XXII* violette Nadeln vom Schmp. 74.5–75.5°.

$C_{13}H_{12}O_3$ (216.2) Ber. C 72.20 H 9.59 Gef. C 71.92 H 5.67

Trinitrobenzolat: Braune Nadeln (aus Cyclohexan) vom Schmp. 82–83°.

$C_{13}H_{12}O_3 \cdot C_6H_3N_3O_6$ (429.3) Ber. N 9.79 Gef. N 10.03

Methylester der 7-Hydroxymethyl-azulen-carbonsäure-(1) (XXIII): 30mg *Azulen-dicarbonsäure-(1.7)-dimethylester* versetzte man wie vorstehend unter Eis/Kochsalz-Kühlung tropfenweise mit einem mehrfachen Überschuß von Lithiumalanat in Äther und behandelte wie üblich weiter. Aus fünf vereinigten Ansätzen wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in Cyclohexan/Äther und dreimaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan 31mg *XXIII* in glänzenden violetten Nadeln vom Schmp. 111.5–113° erhalten.

$C_{13}H_{12}O_3$ (216.2) Ber. C 72.20 H 5.59 Gef. C 72.16 H 5.30

Trinitrobenzolat: Rotbraune Nadeln (aus Cyclohexan) vom Schmp. 105–106°.

$C_{13}H_{12}O_3 \cdot C_6H_3N_3O_6$ (429.3) Ber. N 9.79 Gef. N 10.05

GÜNTER SPENGLER und ADALBERT WEBER

Über die Schmierfähigkeit organischer Molybdänverbindungen

Aus der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 25. Mai 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag

Es wurde versucht, die Verbesserung der Schmierwirksamkeit von Mineralölen bei Zusatz organischer Molybdänverbindungen, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Schwefel, zu deuten. Da die Bildung von Molybdän-oxy-sulfiden durch thermische Zersetzung der organischen Molybdänverbindungen wahrscheinlicher ist als eine Bildung von MoS_2 , wurden Molybdän-oxy-sulfide dargestellt und auf ihre Schmierfähigkeit untersucht. Molybdän-oxy-disulfid besitzt gute Schmiereigenschaften; bei der thermischen Zersetzung organischer Molybdänverbindungen bildet sich daher wahrscheinlich schmieraktives Molybdän-oxy-sulfid.

Es ist bekannt, das kristallisierte MoS_2 auf Grund seiner Schichtgitterstruktur, die Ähnlichkeit mit der des Graphits aufweist, Schmiereigenschaften besitzt. Deshalb findet seit einer Reihe von Jahren hochgradig gereinigter Molybdänglanz (MoS_2) als

Schmierstoff in der Technik immer mehr Eingang¹⁾. Gute Benetzbarkeit in Öl und Wasser, große Beständigkeit gegen chemische Reagenzien sowie gute korrosionshemmende Wirkung sind weitere Vorteile des MoS₂. Dagegen wirkt sich die hohe Dichte (4.8 g/ccm) nachteilig aus, da sie die Herstellung stabiler Mineralölsuspensionen erschwert. Deshalb wurde versucht, organische Molybdänverbindungen zusammen mit geeigneten Schwefelverbindungen in Mineralöl in Lösung zu bringen, aus dem heraus sich dann unter Grenzreibungsbedingungen auf den Oberflächen der Reibungspartner durch thermische Zersetzung schmieraktive Molybdänsulfide bilden sollen.

G. HUGEL arbeitete mit organischen Molybdänverbindungen vom Typus Xanthogenate und Thiomolybdate²⁾ mit aromatischen und aliphatischen Aminen sowie auch mit Komplexen des Molybdänblaus mit höheren Alkoholen der Zusammensetzung MoO₂·4 MoO₃·3ROH. Hugel führte auch die Reaktion des Molybdäns in Anwesenheit von Phosphaten durch und erhielt so Molybdänblaukomplexe, die Phosphorsäure enthalten wie z. B. H₃PO₄(MoO₂·4 MoO₃)₂·4 H₂O. Man kann die Phosphorsäure auch durch Borsäure und Arsensäure ersetzen. Verwendet man an Stelle der Phosphorsäure substituierte Phosphorsäure, wie Ester und Esteramide der Phosphor- und Thiophosphorsäure oder Alkylphosphorsäure-ester³⁾, so erhält man öllösliche Molybdänkomplexe, die z.T. bereits selbst Schwefel im Molekül enthalten und die daher besonders geeignet erscheinen, beim thermischen Abbau in der Schmierzone den gewünschten Oberflächenschutz in Form von Molybdänsulfiden zu liefern⁴⁾. A. FISCHER und E. BRANDT⁵⁾ haben substituierte Molybdän(V)-chloride mit Phenol, Kresol, Naphthol und Thiophenol als Ölzusätze vorgeschlagen, doch dürften diese wegen ihrer starken Korrosionswirkung für einen praktischen Einsatz nicht besonders geeignet sein. Eigene Arbeiten umfaßten die Darstellung von Molybdaten, Oxalatomolybdaten, Thiomolybdaten, Tetrathiomolybdaten, Dithiomolybdaten und 12-Molybdophosphaten organischer Amine⁶⁾.

Bei unseren Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Molybdänverbindungen ist uns schon frühzeitig aufgefallen, daß beim Zusammenbringen von Molybdatlösungen mit Mercaptanen oder ähnlichen Verbindungen, die eine aktive SH-Gruppe besitzen, tiefrote bis violette Färbungen auftreten. So erhält man aus organischen Ammoniummolybdaten mit Reaktionsprodukten von P₂S₅ und Alkoholen eine tiefviolette Färbung. Je nach den Reaktionsbedingungen bildet sich aus P₂S₅ und Alkohol die Diäthyl-monothiophosphorsäure (neben Diäthyl-dithiophosphorsäure-äthylester) oder Diäthyl-dithiophosphorsäure. Die reine Diäthyl-monothiophosphorsäure zeigt mit Molybdaten keinen Farbumschlag, sondern nur die Diäthyl-dithiophosphorsäure, weil sie die vorerwähnte SH-Gruppe im Molekül aufweist.

1) D. H. KILLEFER und A. LINZ, Molybdenum Compounds; Interscience Publ. New York 1952; H. H. HOHN, Dissertat. Techn. Hochsch. München 1954; T. E. NORMAN, Metal Progress 50, 314 [1946]; J. BOYD und B. P. ROBERTSON, Engineering Societies library No. 2704 [New York] 67, 51 [1945]; R. L. JOHNSON, M. A. SWIKERT und E. E. BISSON, Nat. Advisory Committee Aeronaut. Techn. Note No. 2027 [1950]; F. P. BOWDEN, Research 3, 383 [1950]; F. P. BOWDEN und K. V. SHOOTER, Research 3, 384 [1950]; H. S. WHITE und D. ZEI, J. Res. nat. Bur. Standards 46, 292 [1951]; G. SPENGLER, Erdöl u. Kohle 7, 156 [1954]; G. SPENGLER, VDI-Zeitschrift 96, 506 [1954].

2) Franz. Pat. Nr. 1099955; C. 1957, 7216; Franz. Pat. Nr. 1099954; C. 1957, 9259/60.

3) G. HUGEL, Franz. Pat. Nr. 1099953; C. 1957, 7216.

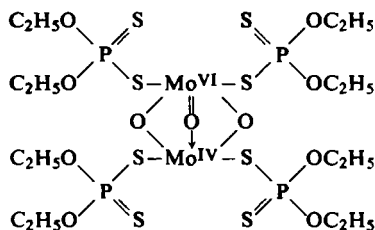
4) G. HUGEL, Erdöl u. Kohle 8, 651 [1955].

5) Dtsch. Bundes-Pat. Nr. 954448; C. 1957, 4865.

6) G. SPENGLER und J. GÄNSHEIMER, Angew. Chem. 69, 523 [1957].

Diäthyl-dithiophosphorsäure bildet bei Raumtemperatur mit Octylammonium-molybdat einen krist. Komplex, der in Farbe und Löslichkeit dem von L. MALATESTA⁷⁾ dargestellten Molybdänylxanthogenat gleicht. Dieses stellt einen zweikernigen Komplex mit vier- und sechswertigem Molybdän dar. Die verschiedene Wertigkeit des Mo in ein und demselben Molekül erklärt die tief violette Farbe der Verbindung. Für unsere Substanz wird in Übereinstimmung mit den Analysendaten die nebenstehende Struktur vorgeschlagen.

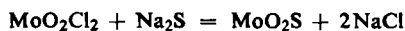
Zur Darstellung dieser Verbindung können allgemein alkohollösliche Amin-Molybdänverbindungen herangezogen werden. So wurden von uns an Stelle von Octylammonium-molybdat das Didodecylammoniummolybdat, di-tert.-Butyl-ammoniummolybdat, di-tert.-Butyl-ammoniumdimolybdat, Dipropylammoniumdimolybdat und Monopyridiniumdimolybdat umgesetzt und gleiche tiefviolette Komplexe erhalten.



MOLYBDÄNOXYSULFIDE

Um die Natur der durch thermische Zersetzung (bei der Schmierung) gebildeten Substanzen zu klären — HUGEL nimmt an, daß es Molybdänoxysulfide sind —, haben wir *Molybdänoxysulfide* synthetisiert und auch ihr Schmierverhalten sowie ihre Oxydationsbeständigkeit an Luft untersucht⁴⁾.

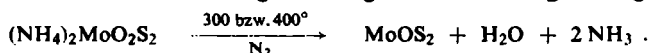
In der einschlägigen Literatur⁸⁾ ist nur ein Molybdänoxysulfid, das Molybdän(VI)-dioxysulfid (MoO_2S), beschrieben. Es wird nach H. TERMEULEN⁹⁾ durch Einwirken von Natriumsulfid auf Molybdän(VI)-dioxydichlorid in absol. Alkohol als braunschwarzes, hartes, amorphes Pulver dargestellt:



Wie Untersuchungen auf der Almen-Wieland-Maschine und dem Vierkugel-Apparat ergaben, ist diese Substanz nicht schmierwirksam. Eine Darstellung von kristallisiertem MoO_2S aus dem entsprechenden Ammoniumthiomolybdat ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3\text{S}$) bzw. durch vorsichtige Oxydation von MoOS_2 gelang nicht.

Eine Möglichkeit, ein neues Molybdänoxysulfid, *Molybdän(VI)-monooxydisulfid* (MoOS_2) zu synthetisieren, bietet das Ammoniumdithiomolybdat, das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ammoniakalische Molybdatlösungen leicht erhalten werden kann.

Temperung von Ammoniumdithiomolybdat zu Molybdänmonooxydisulfid: Nachdem einige orientierende Vorversuche ergeben hatten, daß bei der Temperung des Ammoniumdithiomolybdates an der Luft zu große Mengen Molybdänsäure als Nebenprodukt entstehen, haben wir es im N_2 -Strom getempert. Dabei trat Zersetzung unter Ammoniak- und Wasserabscheidung nach folgender Reaktionsgleichung ein:



⁷⁾ Gazz. chim. ital. **69**, 408 [1939].

⁸⁾ GMELIN, Handbuch der anorgan. Chemie, Bd. **53**, S. 165 [1935].

⁹⁾ H. TER MEULEN, Chem. Weekblad **22**, 219 [1925].

Wie aus den Analysenwerten im Versuchsteil ersichtlich ist, haben bei über 400° teilweise Veränderungen an der Substanz stattgefunden. Die etwas ungenauen Analysenwerte bei der 300- und 400°-Temperatur dürften ihre Ursache in der Entstehung von kleineren Mengen anderer Molybdänoxyde (MoO_2) bzw. Molybdänoxydisulfide (MoO_2S) haben. Mit dem Abnehmen des Schwefelgehaltes nimmt auch die Schmierfähigkeit der MoOS_2 -Produkte ab.

Suspensionen von MoOS_2 in Mineralölen ohne und mit Zusatz von orientierenden Additives: Um den Einfluß von Molybdänoxydisulfid auf die Schmierfähigkeit von Mineralölen zu prüfen, haben wir 1–10-proz. Suspensionen in unlegierten Mineralölen und handelsüblichen Getriebe- und Hypoidgetriebeölen unterschiedlicher Herkunft auf der Almen-Wieland-Maschine und dem Vierkugelapparat nach BOERLAGE untersucht. Fallweise wurde auch mit Ölsuspensionen von natürlichem MoS_2 verglichen. Ein Vergleich von Öl mit und ohne MoOS_2 zeigt eine deutliche Verbesserung nach Zusatz von MoOS_2 , wobei die Struktur des Öls einen Einfluß ausübt. Die Grenzkonzentration liegt bei etwa 1%. Es ist anzunehmen, daß jedes der verwendeten Schmieröle des Handels der Firmen Mobiloil, Esso, Veedol, BV, BP und Castrol Additives verschiedener chemischer Zusammensetzung enthalten, die unter anderem folgende Funktionen ausüben sollen: Verhinderung von Korrosion, von Öloxydation, Erhöhung der Belastbarkeit des Schmierfilms, Antischaum-Detergent-Wirkung usw. Je nach Art des im Öl vorhandenen Additives erfolgt eine mehr oder weniger gute Haftung und Parallelorientierung des MoOS_2 zu den Schmieroberflächen. Auch können die zur Erhöhung der Filmfestigkeit zugesetzten Schwefel-, Chlor- und Phosphorverbindungen auf den Oberflächen Eisensulfid-, -chlorid- oder Eisenphosphatschichten ausbilden, die sich mit den sich gleichzeitig ausbildenden Molybdänoxydisulfidschichten zu einer Mischschicht vereinigen, die zu einer Verbesserung oder zu einer Verschlechterung der Schmierwirksamkeit führen kann. Die ausgeführten Untersuchungen ergaben, daß dem kristallisierten Molybdänoxydisulfid eine annähernd gleich gute Schmierwirksamkeit zukommt wie dem aus natürlichem Molybdenit gewonnenen Molybdändisulfid. Es weist aber eine geringere Oxydationsbeständigkeit auf als das natürliche MoS_2 . Die Meßergebnisse sind in den Abbildungen 1–4 dargestellt.

Nachweis von Molybdän auf Lagerteilen, die mit molybdänhaltigen Schmierölen geschmiert wurden: Alle von uns dargestellten Molybdänverbindungen ergaben auf den Schmierölprüfmaschinen nach Almen-Wieland, auf dem VKA und auf dem Niemann-Verspannungsprüfstand eine wesentliche Verbesserung der Schmierwirksamkeit der Öle, insbesondere bei Gegenwart aktiver Schwefelkomponenten, wie Zink-dihexyldithiophosphat (Santolube 393, Accolube 93 C) oder Dibenzyldisulfid.

Diese letztere Feststellung findet ihre Erklärung darin, daß das als organische Verbindung vorliegende Molybdän zusammen mit der aktiven Schwefelkomponente unter den Bedingungen der Grenzschmierung (extremer Druck und hohe Temperaturen) reibungsvermindernde Molybdän-Schwefel-Verbindungen (Molybdänoxydisulfide) bildet. Als indirekter Beweis dafür werden die obigen Reibungsmessungen auf der Almen-Wieland-Maschine gewertet. Um diese Fragen zu klären, haben wir versucht, Molybdän auf Lagersoberflächen, die unter den Bedingungen der Grenzreibung gelaufen waren, nachzuweisen.

Von den von uns bereits früher dargestellten Molybdänadditiven auf der Basis von organischen Molybdaten, Oxalatomolybdaten, Tetrathio glykolatomolybdaten und 12-Molybdophosphaten und einer Anlagerungsverbindung von Molybdänblau wurden Abmischungen mit unlegiertem Mineralöl Esso Raffinat 17/50 mit einem Gesamtgehalt von 0.5% Molybdän hergestellt und Dauerläufe auf der Almen-Wieland-Maschine durchgeführt. Um verstärkte Molybdän-Schwefel-Schichten zu erhalten, haben wir verlängerte Almen-Wieland-Dauerläufe bis zu 17000 U ausgeführt. Gleichzeitig wurden Stahlblättchen mit den einzelnen Molybdänölen unter Temperaturbedingungen, wie sie bei Grenzreibung auftreten, präpariert. Die Stahlblättchen in der Größe 7×2 bzw. 7×1.5 cm wurden durch Abschmirlen und Entfetten gereinigt, gewogen und in einem elektrischen Glühofen auf 500° erhitzt, anschließend in dem jeweiligen Molybdänöl abgeschreckt. Es wurden auf den Stahlblättchen tiefschwarze, kräftige, teilweise abblätternde Beläge erhalten.

So geringe Mengen von Molybdän, wie sie bei den Prüfläufen auf der Almen-Wieland-Maschine auf den Lagerteilen und auf den präparierten Blechen auftreten, können mittels zweier exakter Methoden nachgewiesen werden, und zwar chemisch auf mikroanalytischen Wege mit Tüpfelmethode¹⁰⁾ sowie durch die Molybdänblau-Reaktion. Die zweite Methode bedient sich der Spektralanalyse.

I. *Chemische Nachweismethoden:* Die Prüfung mittels der Tüpfelmethode auf AWM-Lagern, VKA-Kugeln und Stahlblechen, die mit 5 molybdänhaltigen Ölen behandelt waren, hatten ein negatives Ergebnis. Ein parallel ausgeführter Mo-Nachweis an einem Lager, das mit MoOS_2 trocken gefahren wurde, zeigte, daß das auf der Oberfläche eingeübene MoOS_2 gerade noch mit der Xanthogenat-Tüpfelmethode nachweisbar war.

II. *Spektralanalytischer Nachweis:* Das Material wurde in den Fällen, wo es möglich war, mit Hilfe eines Skalpells von den Blättchen bzw. den Lagern abgeschabt. Konnte auf diese Weise nicht genügend viel Material gewonnen werden, wo wurde die Oberfläche der Blättchen bzw. Lager abgefeilt (Tab. 1). Das nach einem der beiden Verfahren gewonnene zu analysierende Material wurde jeweils in eine Kohle mit einem Loch von 3 mm Durchmesser hineingestopft, die als Kathode diente; die Gegenelektrode war ebenfalls eine Reinkohlenelektrode.

Zum Vergleich wurden noch Eisen- und Reinkohlenspektren aufgenommen. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Der Vergleich zwischen den Proben G und H (die gleiche Probe, einmal abgefeilt und einmal geschabt) läßt deutlich erkennen, daß sämtliche Molybdänlinien bei der abgefeilten Probe wesentlich stärker kommen als bei der abgeschabten; dies dürfte seine Ursache darin haben, daß auch das unbehandelte Lager bereits Molybdän enthält. Während beim Abschaben das Trägermetall nicht in die zu analysierende Probe hineinkommt, ist dies beim Abfeilen durchaus der Fall. Ein direkter Vergleich der gefeilten und geschabten Proben ist daher nicht möglich.

Bei den abgeschabten Blättchenproben weist dasjenige Lager, das mit Tetrathio glykolatomolybdat(IV) präpariert wurde, den stärksten Molybdängehalt auf. Dann

¹⁰⁾ F. FEIGL, Qualitative Analysis by Spot Tests, Elsevier Publ. Co., New York 1947.

Tab. 1. Übersicht über die spektralanalytisch untersuchten Proben.

Als Grund-Öl diente unlegiertes Mineralöl Esso-Raffinat 17/50

Probe	Amin	Ölzusatz	Molybdat	Materialgewinnung
A	Amin 220	Molybdat		vom Blättchen abgeschabt
B	Duomeen T	Tetrathioglykolatomolybdat(IV)		vom Blättchen abgeschabt
C	Amin 220	Oxalatomolybdat(VI)		vom Blättchen gefeilt
D	Amin-220-S-Molybdänblaukomplex			vom Blättchen abgeschabt
E	Rosin-Amine-D-12-Molybdophosphatkomplex			vom Blättchen gefeilt
F	unbehandelt			vom Blättchen gefeilt
G	Duomeen T	Tetrathioglykolatomolybdat(IV)		vom Lager gefeilt
H	Duomeen T	Tetrathioglykolatomolybdat(IV)		vom Lager abgeschabt
I	Rosin-Amine-D-12-Molybdophosphatkomplex			vom Lager abgeschabt
K	Amin-220-S-Molybdänblaukomplex			vom Lager abgeschabt
L	Amin 220	Oxalatomolybdat(VI)		vom Lager gefeilt
M	Amin 220	Molybdat		vom Lager gefeilt
N	unbehandelt			vom Lager gefeilt

Verwendete Amine

Amin 220 = 1-Hydroxyäthyl-2-[$\Delta^{8,9}$ -heptadecenyl]-imidazolidin

Amin 220 S = Amin 220 geschwefelt

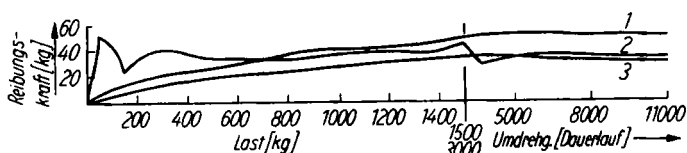
Duomeen T = 30 % Hexadecyl-, 25 % Octadecyl-, 45 % Octadecenylamin

Rosin-Amine D = Dehydroabietylamin

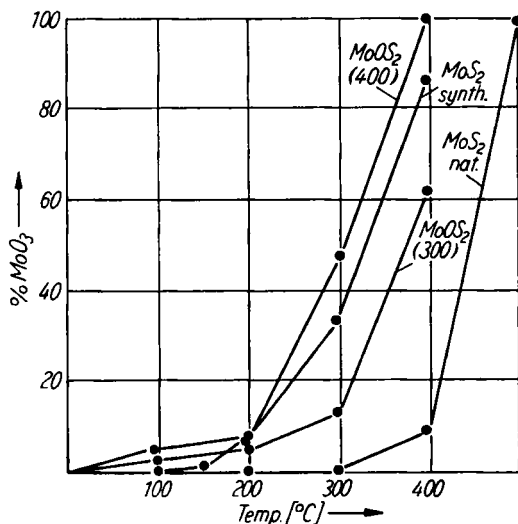
Tab. 2. Spektralanalytische Untersuchung der in Tab. 1 aufgeführten Proben

Probe	Abgeschätzte Intensitäten der Molybdän-Linien in Å				
	31703.47	3193.97	3132.59	2816.15	2848.23
A	stark	stark	stark	mäßig stark	mäßig stark
B	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark	stark
C	schwach	schwach	schwach	äußerst schwach	äußerst schwach
D	sehr schwach	schwach	sehr schwach	fehlt	fehlt
E	schwach	schwach	schwach	fehlt	fehlt
F	schwach	sehr schwach	schwach	fehlt	fehlt
G	stark	stark	stark	mäßig stark	mäßig stark
H	sehr schwach	äußerst schwach	sehr schwach	äußerst schwach	äußerst schwach
I	sehr schwach	äußerst schwach	äußerst schwach	äußerst schwach	äußerst schwach
K	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt
L	stark	stark	stark	mäßig stark	schwach
M	stark (ein wenig stärker als L)	stark (ein wenig stärker als L)	stark (ein wenig stärker als L)	stark	mäßig stark
N	mäßig stark	mäßig stark	mäßig stark	fehlt	äußerst schwach
Eisen-Spektrum	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	fehlt	fehlt
Kohlen-Spektrum	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt

folgt das Lager mit dem Molybdat des Amins 220 mit immer noch beachtlichem Molybdängehalt. Wie aus der Tab. 2 ersichtlich ist (beachte auch immer die schwächere Molybdänlinie 2816,15, die mit keiner anderen Elementenlinie koinzidiert), liegt der Molybdängehalt vom Lager mit Molybdänblau unter der Nachweisbarkeitsgrenze. Etwas darüber liegen die abgefeilten Blättchenproben von Oxalatomolybdat und Molybdophosphorsäure, wobei die erste etwas molybdänreicher ist, die zweite direkt mit der abgefeilten unbehandelten Probe verglichen werden kann. Bei den Lagern sind die Verhältnisse noch klarer. Ungefähr gleich starken Molybdängehalt weisen die mit dem Molybdat des Amins 220 und dem Tetrathioglykolatomolybdat des Duomeens T gefahrenen Lager auf. Weniger Molybdän enthalten dann die mit Rosin-Amine-D-12-Molybdophosphatkomplex und Oxalatomolybdat des Amins 220 gefahrenen Lager. Bei dem mit Amin 220-S-Molybdänblaukomplex gefahrenen Lager ist überhaupt kein Molybdän nachweisbar.



Abbild. 1. Ein Vergleich der Reibungskraftkurven von natürlichem Molybdändisulfid (Molybdenit) (1), synthet. Molybdändisulfid (2) und synthet. Molybdänoxydisulfid (3) zeigt eine äquivalente Schmierwirksamkeit des letzteren. Die Werte wurden von den trockenen Pulvern erhalten, also nicht von Suspensionen in Öl



Abbild. 2. Thermische Beständigkeit von Molybdänsulfiden an Luft. Bildung von MoO_3 bei 1 stdg. Überleiten von Luft (5 Blasen/Sec.) in Abhängigkeit von der Temperatur bei MoOS_2 (300), MoOS_2 (400), MoS_2 natürlich und MoS_2 synthetisch

Die Reihenfolge der Proben bezüglich ihres Molybdängehaltes ist bei den Blättchen und Lagern im großen und ganzen gleich. Es ist folgender abnehmender Molybdängehalt feststellbar:

[Tetrathio glykolytomolybdat des Duomeens T und Molybdat des Amins 220] → [Oxalatomolybdat des Amins 220] → [Rosin-Amine-D-12-Molybdophosphatkomplex] → [Amin-220-S-Molybdänblaukomplex].

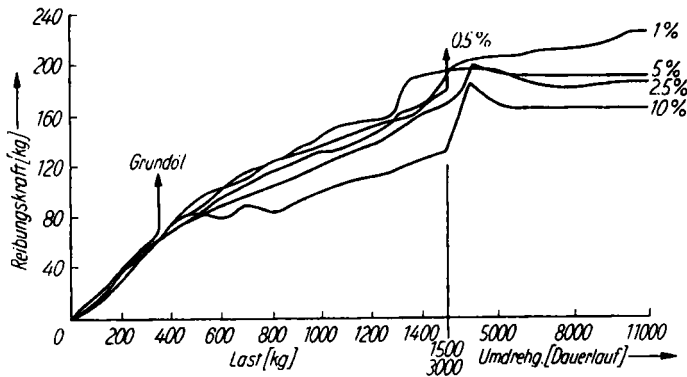


Abbildung 3. Prüfläufe von MoS_2 auf der Almen-Wieland-Maschine (Reibungskraft in Abhängigkeit von der Belastung bzw. Umdrehungszahl aufgetragen)

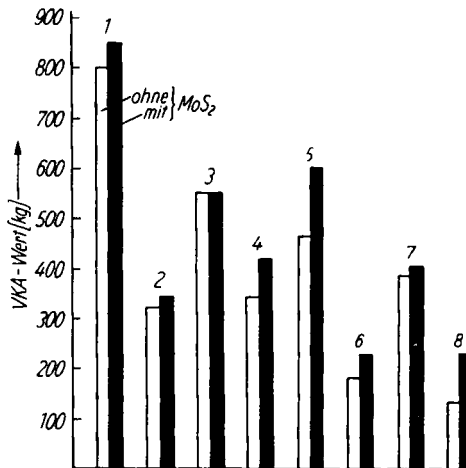


Abbildung 4. Erhöhung der VKA-Werte von Hypoid- und Getriebeölen durch Zusatz von 1,5% synthet. MoS_2 . Zum Vergleich ein unlegiertes Mineralöl gleicher Viskositätsklasse.

1. = Hypoidgetriebeöl Firma Mobiloil
2. = Hypoidgetriebeöl Firma Esso
3. = Hypoidgetriebeöl Firma Veedol
4. = Hypoidgetriebeöl Firma BV-Aral
5. = Hypoidgetriebeöl Firma Benzin-Petroleum-Gesellschaft
6. = Getriebeöl der Firma Castrol
7. = Hypoidgetriebeöl der Firma Castrol
8. = unlegiertes Mineralöl Esso-Raff. 17/50

Der spektroskopische Nachweis des Molybdäns wurde unter Leitung von Herrn Dr. SCHÖNTAG am Bayerischen Landeskriminalamt durch Herrn Dr. BESCEDES durchgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Monoctylammoniummolybdat mit Diäthyledithiophosphorsäure: Eine durch Erwärmen von 6 g Monoctylammoniummolybdat in 20 ccm n-Propanol hergestellte Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Rühren mit 17 g Diäthyl-dithiophosphorsäure versetzt, wobei eine rotviolette Färbung auftrat. Im Eisschrank schieden sich schwarz-violette Kristalle aus. Am nächsten Tag wurde filtriert und zweimal mit Petroläther gewaschen. Die Verbindung kann durch Umkristallisieren aus Benzol und Äther analysenrein erhalten werden. Schmp. 138°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer Paraffinkohlenwasserstoffen. Die Substanz zerfließt an der Luft zu einem in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Produkt, unter Paraffinkohlenwasserstoffen, z. B. Heptan, kann sie unzersetzt aufbewahrt werden.

$C_{16}H_{40}Mo_2O_{11}P_4S_8$ (980.8) Ber. Mo 19.56 S 26.15 P 12.63 Gef. Mo 19.58 S 26.15 P 12.83

Molybdänmonooxydisulfid: Im elektrischen Ofen wurde über 10–12 g Ammoniumdithiomolybdat, die sich in einem Porzellanschiffchen befanden, $\frac{1}{2}$ Stde. Stickstoff geleitet. Anschließend wurde innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. auf 300 bzw. 400° aufgeheizt, diese Temperatur eine weitere Stunde gehalten und $\frac{1}{2}$ Stde. im Stickstoffstrom abgekühlt. Um evtl. geringe Mengen von MoO_3 zu entfernen, wurde einige Min. mit 10-proz. Ammoniak in der Siedehitze behandelt, filtriert und mit Wasser und Methanol gewaschen.

$MoOS_2$ (176.1) Ber. Mo 54.60 S 36.43 Dargestellt bei 300°: Gef. Mo 53.88 S 35.75
 400°: Gef. Mo 53.18 S 34.35
 600°: Gef. Mo — S 31.46
 800°: Gef. Mo — S 28.49

Das bei 300° erhaltene Produkt ist ein grauschwarzes, grobkristallines Pulver, während bei 400° eine hellgraue Substanz (ähnlich dem MoS_2) erhalten wurde, die sich beim Verreiben auf der Handfläche graphitartig verhält. Beide Produkte widerstehen bei Raumtemperatur konzentrierter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Ammoniak. In der Siedehitze werden sie von Salpetersäure, Schwefelsäure und Königswasser zerstört, aber von konz. NH_3 -Lösung nur sehr wenig angegriffen.

Nachweismethoden

I. *Chemische Methoden:* Die Lagerteile und Bleche werden mit 10 ccm Königswasser übergossen, erwärmt und so die Oberflächenschichten aufgelöst. Man dampft fast bis zur Trockne ein, nimmt mit wenig Wasser auf und fällt das Eisen als $Fe(OH)_3$ und tüpfelt die Lösungen nach FEIGL¹⁰⁾ auf Molybdän (Nachweis als Rhodano- oder Xanthogenato-Komplex).

II. *Spektralanalytischer Nachweis:* Es wurde ein Spektralapparat Q 24 von Zeiss, Spaltbreite 7μ , benutzt. Als Anregungsgerät diente ein Gleichstrombogen (6 A, 220 V), registriert wurde mit einer Photoplatte, Perutz-Spektralblau 450 hart. Die Spektrallinien wurden unter Verwendung eines Dreistufenfilters (100, 20 und 4% Durchlässigkeit) aufgenommen.