

Grenzreibung chemisch definierter Stoffe.
Von Dr. Eicke, Physik.-Chem. Reichsanstalt.

In dem eben gehörten Vortrag ist über das unterschiedliche Verhalten der Öle bei der Grenzreibung an dem Werkstoffpaar Stahl-Gußeisen berichtet worden. Die Messungen, über die hier berichtet wird, sind auch an dem Werkstoffpaar Stahl-Gußeisen durchgeführt. Die Anordnung bestand also auch hier aus einer umlaufenden Gußeisenplatte, gegen die mit einstellbarem Druck ein Stahlstift gedrückt werden kann. Die Oberfläche der Platte war nach dem Verfahren der Reichsanstalt bearbeitet und wies eine mittlere Rauigkeit von etwa 2μ auf.

Ich knüpfe hier an das Bild δ des eben gehörten Vortrages an, in welchem die Grenzreibungszahl eines Fett- und Mineralöles aufgetragen ist. Das Fettöl zeigte einen mit der Geschwindigkeit steigenden Verlauf, das Mineralöl einen fallenden Verlauf der Grenzreibung. Die Reichsanstalt prägte hier für das Fettöl den Begriff der steigenden Charakteristik der Grenzreibung und für das Mineralöl den der fallenden Charakteristik der Grenzreibung.

Alle nicht synthetischen Öle setzen sich nun aus einer Vielfalt von Einzelkomponenten zusammen, die der organischen Chemie zugehören; die Öle enthalten also verzweigte und unverzweigte, gesättigte und ungesättigte Ketten- und Ringverbindungen. Bekanntlich teilt man sie ja danach auch ein: In paraffinische, aromatische, naphthenische und asphaltbasierte Öle, je nach dem welche von den Komponenten überwiegend vorhanden ist. Ausserdem können die Öle in jeder dieser vier Gruppen Säuregruppen, Seifen, Ester usw. mehr als Bestandteile enthalten, d. h. die Moleküle können polar aber auch völlig unpolar sein. Die fetten Öle weisen nun im allgemeinen grenzflächenaktive Wirkungen auf, sie sind also polar, die Mineralöle zeigen solche Wirkung nur im geringem Maße, sie sind also im wesentlichen unpolar.

Wir stellten uns nun die Frage: Welche von den angeführten Komponenten (Säuregruppen usw.) ist für das Verhalten bei der

Grenzreibung, also für die steigende oder fallende Charakteristik maßgebend. Um diese Fragen zu klären lag es nahe, von chemisch definierten Stoffen auszugehen, bei denen die Verhältnisse wohl am ehesten zu übersehen sind: Nämlich von den unverzweigten Kettenverbindungen. Wir wählten daher zunächst zwei Stoffe aus, von denen nach bekannten Messergebnissen der statischen Reibung nach Hardy zu erwarten war, daß sie sich besonders unterschiedlich verhalten werden: Cetan $C_{16}H_{34}$ einerseits und Ölsäure $C_{17}H_{33}COOH$ andererseits. Diese Stoffe wurden gewählt, weil sie bei Zimmertemperatur flüssig sind. (Die dem Cetan entsprechende Palmitinsäure ist bei Zimmertemperatur fest, eine Lösung von Palmitinsäure führt aber zu denselben Ergebnissen wie Ölsäure) In dem Bild 1 zeigt die oberste Kurve die Grenzreibung von reinem Cetan mit ausgesprochen fallender Charakteristik. Cetan verhält sich also einem Mineralöl ähnlich, wie es auch zu erwarten ist, denn das Cetan-Molekül ist ja ein unpolares Molekül, das also auch keine Grenzflächenaktivität aufweist. Im Gegensatz hierzu steht reine Ölsäure, die auf dem Bild zwar nicht aufgetragen ist, dessen Grenzreibungszahl aber im wesentlichen mit der untersten der Kurven zusammen fällt. Ölsäure zeigt also eine steigende Charakteristik der Grenzreibung, verhält sich also einem Fettöl gleich. Auch dies Verhalten ist klar, da man weiß, daß reine Fettsäure im Fettöl enthalten sein kann. Bekanntlich sind die Säuren polar und weisen eine Grenzflächenaktivität dahingehend auf, daß sie mit dem doppelt gebundenen O an der Grenzfläche haften.

Ferner studierten wir, wie im Bilde zu erkennen ist, die Mischung der beiden angeführten Stoffe Cetan und Ölsäure. Hierbei zeigte sich: Der Wert der Grenzreibungszahl, der bei reinem Cetan etwa 0,23 ist, nimmt mit zunehmender Ölsäurekonzentration ab; es tritt dabei bald eine Absättigung ein, denn schon mehr als 1 Vol. % Zusatz von Ölsäure zu Cetan verändert den Wert nicht mehr. Eine Wirkung, die aus der Praxis schon bekannt ist: Ich erinnere dabei an den Germ-Prozess. Ferner: Der Charakter des gesamten Kurvenverlaufes wird schon durch einen Zusatz verändert, der zwischen 0,01 Vol. ‰ und 0,1 Vol. ‰ liegt.

Um einen näheren Einblick hinsichtlich der Wirkung des Molekülaufbaues im Öl bei der Grenzreibung zu erhalten, stellten wir uns weiter folgende Fragen: Welchen Einfluss hat die Kettenlänge und welche Wirkung bedingt die endständige, also polare Gruppe im Molekül. Die Versuche, die wir zunächst an den n-Alkoholen und Säuren durchführten zeigt das Bild 2. (Es sei dabei darauf hingewiesen, daß diese Substanzen und die folgenden nur ein Optimum an Reinheit aufwiesen, das eben derzeit zu erreichen ist. Ferner lagen die Säuren als 1 %-Lösung in Cetan vor.) Es zeigt sich nun, daß mit länger werdender C-Kette die Grenzreibungszahl abnimmt. Oktylalkohol und Caprylsäure zeigen in ihrer Gruppe den jeweils niedrigsten Wert, der Wert für Caprylsäure ist etwa $\mu = 0,14$. Es sei hierbei erwähnt, daß Hardy bei seinen Messungen der statischen Reibung eine entsprechende Abhängigkeit der Kettenlänge feststellen konnte. Der gesamte Charakter des Kurvenverlaufs wird aber, wie man sieht, von der endständigen Gruppe bestimmt. Man erkennt, daß alle Säuren eine steigende Charakteristik der Grenzreibung, ganz entsprechend der schon erwähnten Ölsäure, die Alkohole dagegen alle eine fallende aufweisen. Die Alkohole verhalten sich also einem Mineralöl, die Säuren einem Fettöl gleich. Die Säuren sind also wesentlich stärker polar als die Alkohole.

Nach diesen Ergebnissen, die also den Einfluss der Polarität aufzeigen, untersuchten wir an einer weiteren Gruppe von Substanzen bei gleichbleibender Kettenlänge den Einfluss anderer endständiger Gruppen. Wir wählten dazu die Butyl-derivate, die im Bild 3 und 4 zusammengestellt sind. In Bild 3 sind die Messergebnisse an Butyl- CN , NH_2 und OH zusammengestellt, sie alle zeigen fallende Charakteristik der Grenzreibung. Das Bild 4 zeigt die Butylhalogenide und die Buttersäure. (Die Halogenide wurden wegen ihres hohen Dampfdruckes in einem abgeschlossenen Volumen gemessen, das jeweils von ihnen selbst gesättigt war.) Das Auffällige ist nun, daß das Chlorid eine ausgesprochen fallende Charakte-

ristik, das Bromid eine schwach steigende und das Jodid eine ausgesprochen steigende Charakteristik der Grenzreibung aufweisen, ein Verhalten, das durchaus mit anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Stoffe im Einklang steht. (Der Reibungskoeffizient des C_4H_9J ist vermutlich in folge seiner kurzen Kette relativ hoch: $\mu = 0,175$) Das Butyl -J und das -Br sind also zweifellos stärker polar als die im Bild 3 gezeigten anderen Butylderivate, man wird also dem Butyl -J und auch bis zu einem Grade dem Butyl -Br eine Grenzflächenaktivität zuordnen wie etwa der Fettsäure.

Was kann man nun auf Grund dieser Meßergebnisse über die Öle aussagen? Man kann wohl folgendes festhalten, das Fettöl muss irgendwelche grenzflächenaktive Substanzen enthalten, deren Wirkung eine ähnliche sein muss wie die der -COOH Gruppe bei den Fettsäuren. Dann erhält man ja die steigende Charakteristik der Grenzreibung. Ob das nun immer freie Fettsäuren sein müssen, kann man natürlich nicht entscheiden, wenn aber welche vorhanden sind, dann sind 1% hiervon schon ein Optimum, wie ich mit dem Bild 1 gezeigt hatte. Von den Mineralölen kann man nun sagen, daß sie sicherlich keine Fettsäure oder entsprechende Substanzen enthalten; diese werden eher irgendwelche hochmolekularen Alkohole und Ester enthalten; die Ester unterscheiden sich hinsichtlich der Grenzreibungscharakteristik nicht von den Alkoholen.

Abb. 1: Grenzreibungszahl von Cetan mit Zusatz von Ölsäure.

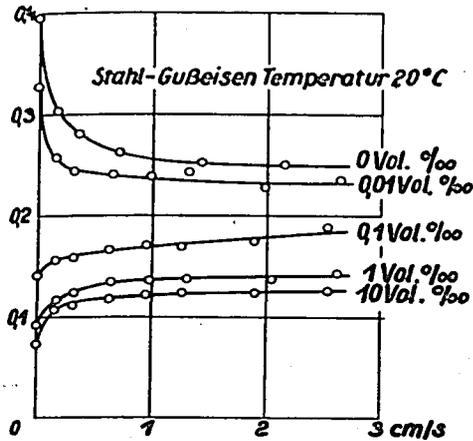


Abb. 2: Grenzreibungszahl homologer Alkohole und Säuren.

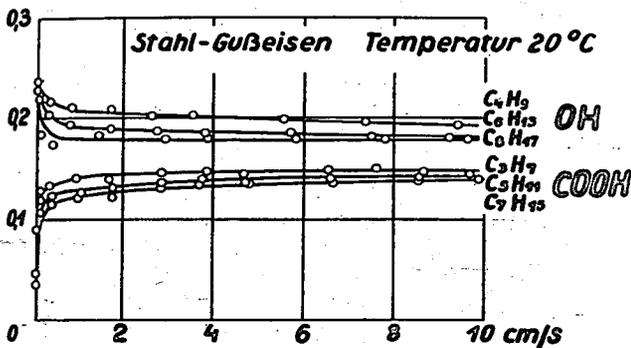


Abb. 3: Grenzreibungszahl der Butyllderivate.

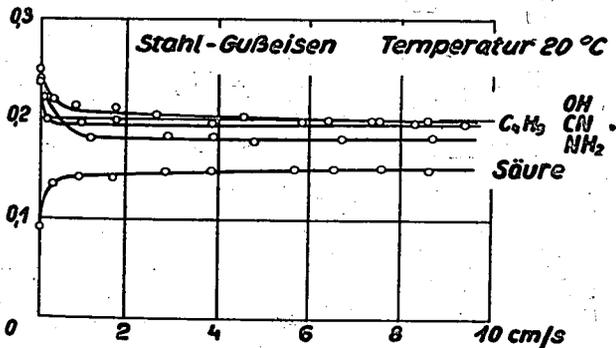


Abb. 4: Grenzreibungszahl der Butyllderivate.

