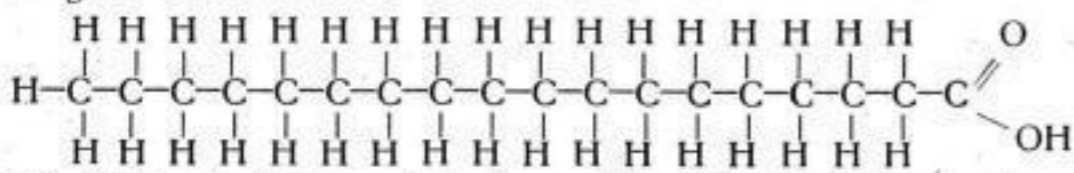


Über Öle und Ölen

Die Ölfrage ist eine der brennendsten und wird es auch noch lange bleiben. Obgleich darüber schon viel geschrieben worden ist, so daß man annehmen sollte, es ließe sich kaum noch etwas Neues dazu sagen, ist es notwendig, sich immer wieder damit zu beschäftigen und bei diesem schwierigen Gegenstande auch einmal etwas tiefer in die Theorie einzudringen, um Verständnis zu gewinnen für die Vorgänge bei der Veränderung des Öles. Dazu ist ein Aufsatz geeignet, den P. Ducommun in der Schweizer Uhrmacherzeitung 1942, Heft 9 und 10 veröffentlicht, und über den wir hier kurz berichten wollen.

Für die Zwecke der Uhrmacherei kann man den Begriff Öl so erklären: Es ist eine zähe, nicht verdunstende Flüssigkeit, die geeignet ist, die Reibung zu vermindern (und, könnte man hinzufügen, den Stahl vor Rosten zu bewahren). Man kennt drei Gruppen von Ölen: die fetten, die mineralischen und die synthetischen.

Die fetten Öle sind pflanzlichen oder tierischen Ursprungs (Olivenöl, Erdnußöl, Rüböl, Rinder- oder Hammelklauenöl, Fischöl). Sie sind aufgebaut aus Abkömmlingen der Fettsäuren und Glycerin. Die Fettsäuren sind aufgebaut aus langen Ketten von Kohlenstoffatomen (C), an denen Wasserstoffatome (H) hängen. Am Ende der Kette hängt noch eine für die organischen Säuren typische Gruppe aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (O). Z. B. ist das Molekül der Stearinsäure ($C_{17}H_{35}-COOH$) so aufgebaut:



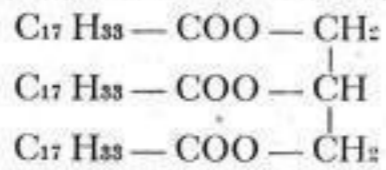
Die Kohlenstoffatome sind vierwertig, d. h. sie haben gewissermaßen vier Arme, mit denen sie sich an andere Atome anhängen. Wie wir sehen, hängen sich die mittleren C-Atome mit je einem Arm an die benachbarten, und an den beiden noch freien Armen hängt je ein (einwertiges) Wasserstoffatom. Nur an dem ersten C-Atom hängen drei H-Atome, und an dem letzten hängen ein (zweiwertiges) O-Atom und die (einwertige) OH-Gruppe.

Ganz ähnlich ist die Ölsäure aufgebaut. Nur sind die beiden mittleren C-Atome der Kette doppelt aneinander gebunden, haben also nur noch einen Arm frei, an dem ein H-Atom hängt. Die Formel für die Ölsäure ist also $C_{17}H_{33}-COOH$.

Bei der Leinölsäure (Stearölsäure) ist die Verbindung der beiden mittleren C-Atome sogar dreifach, so daß überhaupt keine H-Atome daran hängen können; ihre Formel ist also $C_{17}H_{31}-COOH$.

Säuren, wie die Stearinsäure, bei denen nur einfache Bindungen zwischen den C-Atomen vorkommen, nennt man gesättigte Säuren; Säuren der zweiten Art wie die Ölsäure, die mindestens an einer Stelle eine Doppelbindung oder gar wie die Leinölsäure eine dreifache Bindung haben, nennt man ungesättigte Säuren.

Fügt man zu drei Molekülen Ölsäure ($C_{17}H_{33}-COOH$) ein Molekül Glycerin ($C_3H_7(OH)_3$), so verbinden sich die drei OH-Gruppen des Glycerins mit den drei H der Gruppe COOH zu Wasser und an Stelle der drei H der Säuregruppe treten CH_2 , CH , CH_2 . Dadurch entsteht das Triolein, ein Fettstoff:



Entsprechend bilden die anderen Fettsäuren durch Hinzutreten von Glycerin Fette.

Der hier geschilderte Vorgang der Bildung von Fetten aus Fettsäuren ist umkehrbar, d. h. aus Fettstoffen können sich durch Hinzutreten von Wasser und Abspalten von Glycerin Fettsäuren bilden. Dieser Vorgang, den man Hydrolyse nennt, erfolgt z. B. unter Einfluß der atmosphärischen Feuchtigkeit. Er ist die erste Stufe des Altwerdens, das man bei Speisefetten und -ölen als Ranzigwerden bezeichnet. Ihm folgt bald die zweite Stufe, denn nun kann der Sauerstoff der Luft das Gemisch aus Fetten und Fettsäuren zersetzen. Die Produkte der Zersetzung schließen sich zu Großmolekülen zusammen (Polymerisation, die bekanntlich in der Chemie der neuzeitlichen Kunststoffe eine große Rolle spielt). Es bilden sich Harze: das Öl wird dick. Dieser Vorgang erfolgt um so leichter, je weniger gesättigt die Fettsäure ist, also am leichtesten bei unserem dritten Beispiel, der Leinölsäure. Wir alle kennen diesen Vorgang beim Leinölfirnis und bei den Sikkativen, die dem Firnis oder dem Lack beigegeben werden, um ein schnelles Trocknen herbeizuführen. Dieses Trocknen ist nicht etwa auf das Verdunsten eines Lösungsmittels zurückzuführen (wie bei der Schellackpolitur, dem Spirituslack oder dem Zaponlack), sondern auf Verharzen unter dem Einfluß des Luftsaurestoffes. Der Vorgang wird begünstigt durch Staub, kleine Metallsplitter usw., die die Masse auflockern und dem Sauerstoff den Zutritt erleichtern. Bei den von uns benutzten

Ölen kommt es selten bis zum Festwerden; sie werden meist nur dickflüssig, gummiartig.

Ein der Hydrolyse ähnlicher Vorgang ist die Verseifung. Setzt man dem Fett statt Wasser (HOH) eine Lauge, z. B. Atznatron (NaOH) zu, so entsteht unter Abspaltung von Glycerin nicht die Säure, sondern das Natriumsalz der Säure, und das nennt man Seife. Diese Bildung erfolgt sehr schnell, sie eignet sich also dazu, um aus einer Mischung von fetten und mineralischen Ölen, wie unsere Uhrenöle ja meistens sind, den Gehalt an fettem Öl zu bestimmen, denn die mineralischen Öle, die ganz anders aufgebaut sind, neigen weder zum Ranzigwerden noch zum Verseifen.

Die mineralischen Öle (gewonnen aus Rohpetroleum, Kohle oder Asphalt) haben nicht kettenförmige Bindung, sondern ringförmige (Benzolring). Sie sind chemisch sehr beständig, also nicht dem Verderben ausgesetzt. (Vaseline, Paraffin, Maschinenöl, Petroleum usw.)

Die synthetischen Öle sind grundverschieden von den fetten und mineralischen Ölen. Sie leiten sich ab von der Phosphorsäure (H_3PO_4). Diese gibt zusammen mit Phenol unter Abspaltung von Wasser einen öligen Stoff, ähnlich wie die Fettsäure zusammen mit Glycerin. Im Gegensatz zu den fetten Ölen haben aber die synthetischen Öle nicht die Neigung zur Hydrolyse oder zur Verseifung. Wäre es so, dann wären sie unbrauchbar, denn während sich bei der Hydrolyse der Fette die verhältnismäßig harmlose Fettsäure bildet, würde sich bei den synthetischen Ölen die viel schärfere Phosphorsäure bilden. Die synthetischen Öle haben die Fähigkeit, Nitrolacke aufzulösen; sie bilden mit diesem eine zähe Schmiere; deshalb dürfen sie bei lackierten Uhrplatten nicht verwendet werden.

Soviel über die Chemie unserer Schmieröle. Sie erweist sich doch nicht als so schwierig, wie man sich meist vorstellt. Sie eröffnet uns einen Einblick in die uns sonst rätselhaften Vorgänge. Sie läßt uns aber auch erkennen, daß bei unseren gegen früher erheblich gesteigerten Ansprüchen an die Öle wir selbst uns nicht mehr mit der Herstellung und Prüfung der Öle befassen können, sondern das dem erfahrenen Chemiker mit seinen verfeinerten Methoden der Trennung, Reinigung, Analyse, Prüfung und Messung überlassen müssen. Wir können lediglich die Verwendungsfähigkeit der vom Chemiker gelieferten Öle für praktischen Gebrauch feststellen.

Um über die richtige Verwendung des einen oder anderen Öles Klarheit zu bekommen, müssen wir uns mit den physikalischen Eigenschaften der Öle beschäftigen.

Eine wichtige Eigenschaft ist die Zähigkeit oder Viskosität. Einen zahlenmäßigen Ausdruck dafür anzugeben, ist nicht ganz einfach. In der Praxis wird sie meist in Englergraden angegeben. Braucht eine gewisse Menge Öl zum Ausfließen aus einer engen Öffnung eines Gefäßes z. B. 8mal so viel Zeit wie die gleiche Menge Wasser, so sagt man: die Viskosität ist 8° Engler. Oberhalb 5° ist dieser Maßstab leidlich brauchbar, aber unterhalb 5° bietet er keine gute Vergleichsmöglichkeit der Zähigkeit. Deshalb bürgert sich immer mehr die Messung nach Poise oder nach Stokes ein, die auch in den geringen Zähigkeitsgraden zuverlässiger sind. Auf die Meßmethoden, bei denen Haarrohre oder im Öl sinkende Kugeln oder aufsteigende Gasblasen benutzt werden, wollen wir nicht eingehen. Die Zähigkeit ist in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Deshalb muß, wenn bei anderer Temperatur als der normalen von 20° C gemessen wird, dies ausdrücklich hinzugefügt werden.

Wohl die wichtigste Eigenschaft ist die Schmierfähigkeit oder Onctuosität. In ihr unterscheiden sich die fetten und die mineralischen Öle ihrem Wesen nach. Wird eine Welle mit gut geschmierten Zapfen immer stärker belastet, so wird die Reibung in den Lagern größer, und schließlich wird der Druck in den Lagern so groß, daß der Ölfilm durchgedrückt wird, worauf trockene Reibung eintritt, bis sich die Zapfen endlich festreiben. Bei mineralischen Ölen tritt nun dieses Festreiben viel früher ein als bei fetten Ölen, ja bei diesen wird zunächst einmal die Reibung sogar kleiner, um dann bei weiterer Belastung wieder anzusteigen. Wie ist diese größere Schmierfähigkeit der fetten Öle zu erklären? Dafür wird heute folgende Erklärung gegeben:

Bei den fetten Ölen ist die letzte Atomgruppe stark aktiv (wir können, wenn wir wollen, an elektrostatische Kräfte denken). Sie klammert sich an die ebenfalls aktiven Atome der Zapfen- und Lagerwände an, und die Ölmoleküle liegen an den Wandungen wie etwa die Haare von Samt. Ist die Ölschicht dick, so ist der Reibungswiderstand hauptsächlich bestimmt durch die Zähigkeit des Öles. Wird die Ölschicht dünner, so streift schließlich nur noch die eine Schicht haftender Moleküle über die andere Schicht hinweg und der Reibungswiderstand wird äußerst gering. Im Gegensatz dazu sind die Moleküle der Mineralöle nicht aktiv. Es bildet sich nicht eine fest haftende Grenzschicht und der Ölfilm kann leichter beiseite geschoben werden.

Eine weitere Eigenschaft ist die Netzung, die ebenfalls mit der Aktivität in Verbindung steht. Bringt man einen Tropfen