

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 21—28

Aufsatzteil

25. Januar 1916

## Zur Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt.

Von Dr. ED. GRAEFE, Dresden.

(Eingeg. 11./12. 1915.)

Es herrscht wohl auf keinem Gebiete eine größere Verwirrung hinsichtlich der Bezeichnungen, als auf dem Gebiete der Bitumina; namentlich auf dem Gebiete der festen Bitumina. Die Ausdrücke „Asphalt“, „Pech“, „Bitumen“, „Goudron“, selbst „Teer“ werden wahllos bei verschiedenartigen Materialien angewandt. Man läßt sich hierbei gewöhnlich von dem Aussehen leiten. So wird oft die echte Maltha wegen ihres schwarzen Äußeren und ihrer halbflüssigen Konsistenz als „Erdteer“ bezeichnet, Naturasphalt als „Pech“ und umgekehrt: reine Pecher, wie Steinkohlenpech als „Asphalt“. Es sind zwar Bestrebungen im Gange, hier Wandel zu schaffen, über die anderenorts berichtet werden wird. Es fehlt aber einmal an einer allseitig anerkannten Körperschaft, die irgendwelche Beschlüsse in dieser Hinsicht ausarbeitet und annimmt, und dann müßte sich diese Körperschaft auch noch die nötige Autorität sichern, die Befolgung dieser Beschlüsse durchzudrücken, denn bekanntlich geht der Handel auf diesem Gebiete gern seine eigenen Wege. Am meisten Aussicht würde noch bestehen, wenn eine Körperschaft, in der sowohl Vertreter der Wissenschaft, als auch der Technik und des Handels sitzen, wie z. B. die entsprechende Abteilung der Internationalen Petroleum-Kommission oder der Verband für Materialprüfung, seine Entschlüsse faßte und auf dem Wege über die Handelskammern ihnen bei den Handelskreisen Annahme verschaffen würde.

Teilweise rührt die Unklarheit hinsichtlich der anzuwendenden Bezeichnung mit daher, daß es noch an genügend analytischem Material zum Unterschied verschiedener Asphalte, Pecher und teerartiger Körper fehlt, und diese Unklarheit wird durch die oft absichtliche Vermengung der verschiedenen Begriffe vermehrt, die es gestattet, daß minderwertige Erzeugnisse unter der Flagge von höherwertigen segeln. Dazu kommt noch, daß man aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen oft, ja sogar in der Regel nicht die reinen Vertreter der verschiedenen Körperklassen verwendet, sondern gemischt, z. B. Asphalt mit Erdölrückständen, Teerdestillaten, Pecher mit Teerölen, Asphalte mit Pechen u. dgl. m.

Die bisherige analytische Unzulänglichkeit, namentlich in Gemischen die verschiedenen Bitumina auseinander zu halten oder gar quantitativ ihre Menge zu bestimmen, machte aber namentlich in den letzten Jahren mehr und mehr der Möglichkeit Platz, eine Unterscheidung, ja sogar eine Trennung vornehmen zu können, wozu namentlich Forscher, wie Richardson, Holde, Marcussen und andere beigetragen haben. Man hat sich in der Hauptsache bemüht, die Unterscheidung und Trennung von Natur- und Kunstasphalten zu ermöglichen, wobei unter letzteren namentlich die Erdöl-asphalte verstanden werden, während die meisten der anderen Asphalte genauer nicht zu den Asphalten, sondern zu den Pechen gerechnet werden müssen. Manche Handelskreise erblicken in dem Bemühen, Methoden der analytischen Unterscheidung und Trennung zu finden, nur Versuche, das eine Material auf Kosten des anderen herauszustreichen. Nichts ist falscher als das. Jedes der Materialien hat seine Vorzüge, wenn auch das eine mehr auf diesem, das andere mehr auf jenem Gebiete der umfangreichen, verzweigten Verwendung der Bitumina mit Vorteil gebraucht wird.

Die bis jetzt vorgeschlagenen Unterscheidungsmethoden gründen sich auf die verschiedenen physikalischen oder

chemischen Eigenschaften der Natur- und anderer Asphalte. So hat Meinel versucht, eine Unterscheidung auf die Beobachtung des Striches der Asphalte auf einer Glasplatte unter dem Mikroskop zu begründen, ferner Kayser durch Vergleichung der verschiedenen Absorptionsspektren der Lösung der Asphalte in Chloroform. Ein weiteres Verfahren von Toth bezweckt, das Verhalten der Asphalte gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln zur Kennzeichnung dienstbar zu machen (Chem.-Ztg. 33, 899 [1909]); doch fallen danach die Werte für manche Petrolasphalte zwischen die der natürlichen Asphalte, so daß eine scharfe Kennzeichnung eines Produktes als natürlicher oder künstlicher Asphalt auf diese Weise nicht möglich ist. Jedenfalls gehört zur Deutung der danach erhaltenen Ergebnisse immerhin große Übung und Kenntnis des Verhaltens von Vergleichssubstanzen.

Man glaubte ferner früher in der Bestimmung des Schwefelgehalts ein Mittel zur Unterscheidung von natürlichen und künstlichen Asphalten in der Hand zu haben. Natürliche Asphalte sollten stark schwefelhaltig sein, Erdöl-asphalte dagegen nur selten über 1% Schwefel enthalten. Das war im wesentlichen auch richtig, solange als die Asphalte nur aus deutschen, galizischen, rumänischen und den Erdölen pennsylvanischer und ähnlicher Herkunft hergestellt wurden. Aber abgesehen davon, daß man durch künstliche Schwefelung nach bekannten Verfahren den Schwefelgehalt heraufsetzen konnte, wurden namentlich in den letzten Jahren die bedeutenden Erdölfunde von Mexiko, Californien, auch von Trinidad, auf Asphalt verarbeitet, und diese Asphalte waren der Art ihrer Mutteröle entsprechend stark schwefelhaltig, oft schwefelreicher sogar als selbst Naturasphalte, so daß auch dieses Hilfsmittel zur Kennzeichnung versagte.

Einen wesentlichen Fortschritt bedeuteten dann die Arbeiten von Marcussen und Eickmann (Chem.-Ztg. 32, 965 [1908]; Chem. Revue 19, 166 [1912]), die zeigten, daß nach der Ausfällung der Asphaltstoffe aus einer Benzollösung des Asphaltes mit Petroläther ölige Rückstände beim Eindampfen der Lösung hinterblieben, die bei Erdöl-asphalten wesentlich bedeutender sind als bei Naturasphalten, und die außerdem größere oder geringere Mengen — in der Regel mehr als 2% — Paraffin enthalten, wovon die Naturasphalte fast frei sind. Das Verfahren stützte sich darauf, daß fast alle Erdöle mehr oder weniger paraffinhaltig sind, und gibt deshalb so lange einigermaßen verlässliche Angaben, als die Erdöl-asphalte aus paraffinhaltigen Erdölen hergestellt werden. Es sind aber neuerdings hochasphaltische Erdöle entdeckt worden, die fast frei von Paraffin sind, z. B. die von Trinidad. Dadurch wird auf zweierlei Weise die Kennzeichnung der künstlichen Asphalte nach dem Verfahren von Marcussen und Eickmann verdeckt. Einmal enthalten die Öle an sich wenig Paraffin, zum anderen sind sie so asphaltreich, daß schon eine verhältnismäßig geringe Konzentrierung beim Destillieren genügt, um sie in festen Asphalt überzuführen, so daß der an sich schon geringe Paraffingehalt nicht wesentlich im Rückstande angereichert wird.

Ähnlich wie die schon erwähnten Trinidadöle verhalten sich solche von einigen Fundorten in Venezuela. An sich ist ja die Möglichkeit, gerade einen Asphalt aus solchen Ölen unter die Hand zu bekommen, nicht groß, da diese Öle zurzeit noch nicht fabrikmäßig auf festen Asphalt verarbeitet werden. Immerhin muß man aber damit rechnen.

Andererseits könnten beim harten Naturasphalt, der mit einem stark paraffinhaltigen, flüssigen Erdölrückstand „gefluxt“ oder erweicht worden ist, die Eigenschaften als Naturasphalt verdeckt und das Material nach dem Marcussenschen Verfahren als Erdöl-asphalt angesprochen werden.

Einen weiteren Fortschritt auf diesem Gebiete der Asphaltuntersuchung bringt deshalb das weitere von Marcusson beschriebene Verfahren (Chem.-Ztg. 36, 801 [1912], 38, 813 u. 822 [1914]; Angew. Chem. 26, II, 14 [1913], 27, II, 582 [1914]) zur Unterscheidung der Natur- und Erdölaspalte, das sich auf die Bestimmung der Säuren im Asphalt gründet. Destilliert man das zu prüfende Material und fängt die ersten Destillate für sich auf, so zeigt es sich, daß sie wesentliche Mengen organischer Säuren enthalten. Die Säurezahlen z. B. von Naturasphalt in den ersten und zweiten 15% Destillat liegen wesentlich über 1, und es beträgt bei Trinidadasphalt die Säurezahl im ersten Destillat 14, im zweiten immer noch 5,6. Bei den Erdölaspalten dagegen liegen die Säurezahlen unter 1. Dieser Säuregehalt im Destillat rührt nach Marcusson und Skopnik davon her, daß schon im Naturasphalte Säuren, sei es in Form von freien Säuren, Säureanhydriden oder sonst gebundenen Säuren vorhanden sind, deren Anwesenheit sich schon durch die Verseifungszahl des Asphalts selbst verraten muß.

Tatsächlich zeigen auch die Naturaspalte wesentlich höhere Verseifungszahlen als die Erdölaspalte. Während beispielsweise ein syrischer Asphalt 33,6 Verseifungszahl ergab, zeigte ein rumänischer Petrolasphalt nur eine solche von 7,9.

Noch größer sind die Unterschiede, wenn man nicht die Verseifungszahlen, sondern die Säurezahlen der Asphalte selbst in Betracht zieht. Es steht eine Säurezahl von 7,2, im gereinigten und von 12,6 im rohen Bermudez Asphalt, also einem Naturasphalt, eine solche von nur 0,1 im mexikanischen Asphalt gegenüber. Die Ergebnisse der Untersuchung von Marcusson wurden durch neuere von Pailler (J. Ind. Eng. Chem. 6, 286 [1914]) bestätigt und ergänzt, der seine Untersuchungen auch auf Gemische von Asphalten mit Flußmitteln, die aus Erdölen gewonnen wurden, ausdehnte. Er fand, daß man bei bekannten Flußmitteln auch auf die Natur des damit gemischten Asphaltes schließen kann. Man kann also sagen, daß das Verfahren von Marcusson bis jetzt das verlässlichste Mittel darstellt, Naturaspalte von Erdölaspalten zu unterscheiden. Das Verfahren ist zunächst, wie auch alle die vorher beschriebenen, für die Hand des Chemikers bestimmt. Die Frage Naturasphalt oder Erdölasphalt ist aber in der Asphaltindustrie, die, soweit es wenigstens die Verwendung der Produkte anlangt, meist aus Kleinbetrieben besteht, oft zu beantworten, und der Verfasser versuchte deshalb, ob es nicht möglich ist, auf einfache Weise und durch von jedermann anzuwendende Verfahren den Unterschied zwischen beiden Körperklassen festzustellen. Wie weit ihm das gelungen ist, möge aus nachstehendem hervorgehen.

Dieser Versuch stützt sich auf die Eigenschaften, die die Asphalte infolge ihrer Entstehungen gewonnen haben. Die Naturaspalte sieht man bekanntlich als Produkte der natürlichen Umwandlungen von Erdölen an. Dieselbe Umwandlung der Erdöle in Asphalt kann man im gewissen Grade künstlich nachahmen, und mit ihrer Hilfe wird ein großer Teil der Ölaspalte gewonnen. Die natürliche Entstehung der Asphalte können wir jetzt noch im größten Maßstabe beobachten an den Asphaltseen, wie bei dem Trinidad- und Bermudezasphaltsee. Während der Asphaltbildungsvorgang am ersteren See schon ziemlich weit fortgeschritten ist, und das asphaltbildende Erdöl in der Nähe zwar in großen Mengen gewonnen wird, im See aber selbst kaum entspringt, sind im Bermudezsee mehrere Quellen einer dickflüssigen Maltha, die sich auf die Oberfläche des schon vorhandenen Asphaltes ergießt und dort nach und nach in Asphalt übergeht. Man kann hier infolgedessen alle Grade der Asphaltbildung beobachten. Diese Asphaltierung des Erdöles wird einmal durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes unter Mithilfe der hohen Lufttemperatur, wahrscheinlich auch des Lichtes hervorgerufen, und die relative Menge des gebildeten Asphaltes wird außerdem noch durch Verdunsten der leichten Anteile der Maltha infolge der starken Sonnenbestrahlung vermehrt. Jedenfalls geht aber die Temperatur kaum über 60° hinaus, auf der Oberfläche der Asphaltmasse infolge der Sonneneinwirkung beobachtet worden ist. Daß der Luftsauerstoff asphaltbildend wirkt, ergibt ein

Versuch im Laboratorium. Erhitzt man ein Öl, das vollständig asphaltfrei ist, z. B. ein Destillat längere Zeit auf 200–250°, und leitet dabei einen feinverteilten Luftstrom hindurch, so färbt sich das Öl dunkel, wird dicker, und bei genügend langer Einwirkungszeit kann man einen großen Teil des Öles in Asphalt überführen, so daß bei gewöhnlicher Temperatur selbst anfänglich ganz dünnflüssige Destillate später dick und kaum fließend werden. Durch die üblichen Fällungsmittel, wie Leichtbenzin und Äther-Alkohol, kann der entstandene Asphalt in Substanz aus dem Öl gefällt und nachgewiesen werden. In welcher Weise der Sauerstoff dabei wirkt, ist noch nicht restlos aufgeklärt, wahrscheinlich wirkt er sowohl kondensierend, wie er auch an das Öl selbst angelagert wird. Jedenfalls vollzieht sich die Asphaltbildung unter starker Abspaltung von Wasserstoff, wie man schon daran beobachten kann, daß sich hierbei beträchtliche Mengen Wasser bilden, die sich schon im Abgangsrohr niederschlagen. In geringerem Maße wird auch der Kohlenstoff des Öles angegriffen.

Daß hierbei eine Kondensation, vielleicht auch Polymerisation eintritt, sieht man an der merklichen Erhöhung des Molekulargewichts des angewandten Öles oder gar des entstandenen Asphaltes gegenüber dem Molekulargewichte des Öles. Ähnlich muß man sich auch den Vorgang bei der Bildung des Asphaltes aus dem Öle in der Natur vorstellen, nur daß hier die Asphaltbildung infolge der wesentlich tieferen Temperatur unendlich langsamer vor sich geht. Auch qualitativ ist hier die Asphaltbildung infolge des weniger gewaltsamen Eingriffes des Luftsauerstoffes etwas anders, denn die hohe Temperatur bei der künstlichen Asphaltbildung wirkt andererseits auch schon wieder teilweise spaltend auf entstandene größere Moleküle ein. Der Sauerstoff ist sowohl in der Natur wie bei der künstlichen Asphaltbildung nicht das einzige Agens. Ein wesentlicher Asphaltbildner ist auch der Schwefel. Er wirkt in ähnlicher Weise wie der Sauerstoff durch Abspaltung von Wasserstoff, und in den Gasen, die in den natürlichen Asphaltseen entweder in Blasen aus dem weichen Asphalt selbst oder aus den Wasserlachen auf dem Asphalt emporsteigen, läßt sich ohne weiteres mit Bleipapier der Schwefelwasserstoff nachweisen. Auch Chlor kann asphaltbildend wirken, und daß Schwefelsäure dasselbe tut, sieht man täglich beim Raffinieren der Mineralöle. Die reduzierende Wirkung des bei der Asphaltbildung abgespaltenen Wasserstoffes auf die Schwefelsäure kann man an dem massenhaften Auftreten der schwefeligen Säure dabei beobachten.

Aus Mineralölen kann man auf verschiedene Weise technisch Asphalt herstellen. Einmal enthalten manche Mineralöle wie californische, mexikanische, solche von Trinidad, Venezuela und Argentinien schon an sich beträchtliche Mengen Asphalt, die darin auf natürliche Weise entstanden sind und tatsächlich als natürliche Asphalte zu bezeichnen sind. Durch Verjagen der leichteren Anteile der Öle kann man gewissermaßen den natürlichen Asphalt anreichern und gewinnen. Jedoch werden infolge der zur Verdampfung der lösenden Öle nötigen hohen Temperaturen die Eigenschaften des Asphaltes wesentlich beeinträchtigt. In vielen Fällen hilft man bei solchen asphaltischen und auch bei anderen Ölen, aus denen man als Haupt- oder Nebenprodukt den Asphalt darstellen will, der Asphaltbildung nach, indem man auf oben beschriebene Weise während der Destillation in der Blase oder auch nach der Destillation in besonderen Konvertern Luft durch das Öl bläst. Die Temperatur hierbei ist ziemlich hoch und beträgt etwa 250–350°, manchmal auch noch mehr. Das so durch Blasen entstandene Produkt zeigt eine gewisse gummiartige Elastizität und geringe Duktilität. Infolge der hohen Temperatur hat sich die Einwirkung der asphaltbildenden Medien wie Sauerstoff und Schwefel natürlich unendlich viel schneller vollzogen, als es in der Natur der Fall ist. Steigert doch eine allgemeine Erhöhung der Temperatur um 10° die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen um das 2- bis 4fache, so daß die Asphaltbildung viele Millionen mal schneller geht als bei gewöhnlicher Temperatur. Teilweise verläuft, wie schon erwähnt, infolge des energischen Angriffes der Asphaltbildner die Asphaltbildung in etwas anderer Richtung als bei der natürlichen Asphaltbildung, und aus diesem Grunde ist es

bis jetzt noch nicht gelungen, künstlich ein den natürlichen Asphalten gleiches Produkt zu gewinnen. Dieser gewaltsame Eingriff hinterläßt natürlich auch seine Spuren, die es ermöglichen, einen Unterschied zwischen den beiden Asphaltarten zu finden. Es wurde schon vorher erwähnt, daß einer der Hauptasphaltbildner neben dem Sauerstoff der Schwefel sei. Fast alle Rohöle sind schwefelhaltig. In einer ganzen Anzahl Rohöle hat man sogar freien Schwefel gefunden. Jedenfalls ist der Schwefel, selbst wenn er schon chemisch gebunden ist, teilweise in sehr lockerer Bindung vorhanden, was man schon daran sieht, daß die Rohöle oft schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff entwickeln. Ebenso sind die natürlichen Asphalte schwefelhaltig, die man ja als beliebig weit asphaltierte Rohöle ansehen kann. Luftsauerstoff und Schwefel sind hier stets im Begriffe, die Asphaltierung weiter zu führen, und man kann nach dem oben Gesagten ihre Wirkung sehr beschleunigen, wenn man den Asphalt erhitzt. Hierbei fällt natürlich dem vorhandenen Schwefel die Hauptarbeit zu, denn der Sauerstoff kann bloß auf der Oberfläche des Asphaltes wirken, hat also ein beschränktes Angriffsgebiet, während der Schwefel in der ganzen Masse verteilt ist und hier einwirkt. Diese beschleunigte Asphaltierung muß sich dann durch Auftreten von Schwefelwasserstoff verraten, sofern überhaupt Schwefel in wirksamer Form vorhanden ist, und, wie oben erwähnt, sind die natürlichen Asphalte so schwefelhaltig, daß man früher glaubte, darauf eine Unterscheidung gegenüber den künstlichen Asphalten gründen zu können. Wie steht es nun mit den Ölasphalten? Wie erwähnt, findet die Asphaltgewinnung aus den asphalthaltigen Ölen, sei es nun durch Destillation allein oder unter Zuhilfenahme von Luft, stets bei hoher Temperatur statt, da die Asphaltbildung bei niedriger Temperatur zu lange dauern würde, und man andererseits auch gewöhnlich die höher siedenden Öle gewinnen will. Die Folge der hohen Temperatur ist, daß der im Öl enthaltene Schwefel seine asphaltierende Wirkung schnell ausübt, was sich schon durch

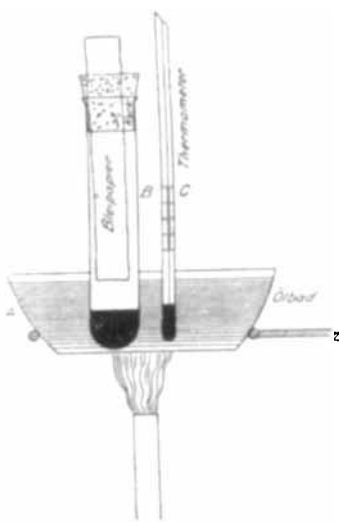


Fig. 1.

das starke Auftreten von Schwefelwasserstoff bei der Destillation verrät. Die so entstandenen Asphalte müssen dann, wenn sie auf die gleiche Temperatur erhitzt werden wie Naturasphalte, weniger Veränderungen zeigen als diese, was sich vor allem durch das Fehlen oder geringere Auftreten von Schwefelwasserstoff zeigen muß, da ja bei den künstlichen Asphalten der Schwefel seine Arbeit schon getan hat. Naturasphalte müssen also beim Erhitzen auf nicht allzuhohe Temperaturen mehr Schwefelwasserstoff entwickeln als Ölasphalte. Der entstandene Schwefelwasserstoff kann in bekannter Weise mit Bleipapier nachgewiesen werden. Zur Prüfung des Verhaltens der Asphalte diene dem Verfasser folgende Vorrichtung (Fig. 1). Der Apparat ist in etwa halber Größe dargestellt, A ist eine mit einem hochentflammenden Zylinderöl gefüllte Eischale, in die ein Reagensglas B und ein Thermometer C tauchen. In das Reagensglas ist vorher etwa 1 g des zu prüfenden Asphaltes gebracht worden. Sollte der Asphalt wasserhaltig sein, so muß er vorher bei gelinder Wärme getrocknet werden, damit er später nicht schäumt. In dem Reagensglas ist durch einen Kork ein Streifen Bleipapier so eingeklemmt, daß sich sein unteres Ende etwa 1 cm über dem Asphalt befindet, das Bleipapier ist vorher etwas angefeuchtet worden. Man prüft in folgender Weise: Das Ölbad wird auf eine Temperatur von 200–205° erhitzt, dann taucht man das in beschriebener Weise vorbereitete Reagensglas hinein und beläßt es darin 5 Minuten lang. Das Glas wird dann aus dem Ölbad entfernt, vom Öl gereinigt, der Streifen Bleipapier herausgenommen und auf seine Schwärzung geprüft. Es

zeigt sich in weiter unten dargestellter Weise, daß Naturasphalte hierbei eine deutliche, meist starke Schwärzung des Bleipapieres herbeigeführt haben, Ölasphalte aber meist gar keine oder nur sehr undeutliche. Da bei höherer Erhitzung infolge des Schwefelgehaltes natürlich auch Ölasphalte Schwefelwasserstoff abspalten, handelte es sich zunächst darum, festzustellen, in welcher Weise die Reaktion durch die Temperatur beeinflusst wird. Zu diesem Zwecke wurde ein Ölasphalt (mexikanischer Ölasphalt) und ein Naturasphalt (Bermudezasphalt) bei verschiedener Temperatur nebeneinander geprüft. Die nachstehende Figur 2 zeigt, in welcher Weise die Erhöhung der Temperatur wirkt. Man wird einerseits natürlich die Temperatur so niedrig wie möglich halten, um einen scharfen Unterschied zwischen den beiden Asphalten zu erzielen, auf der anderen Seite aber so hoch wie möglich, um die Zeitdauer der Reaktion zu

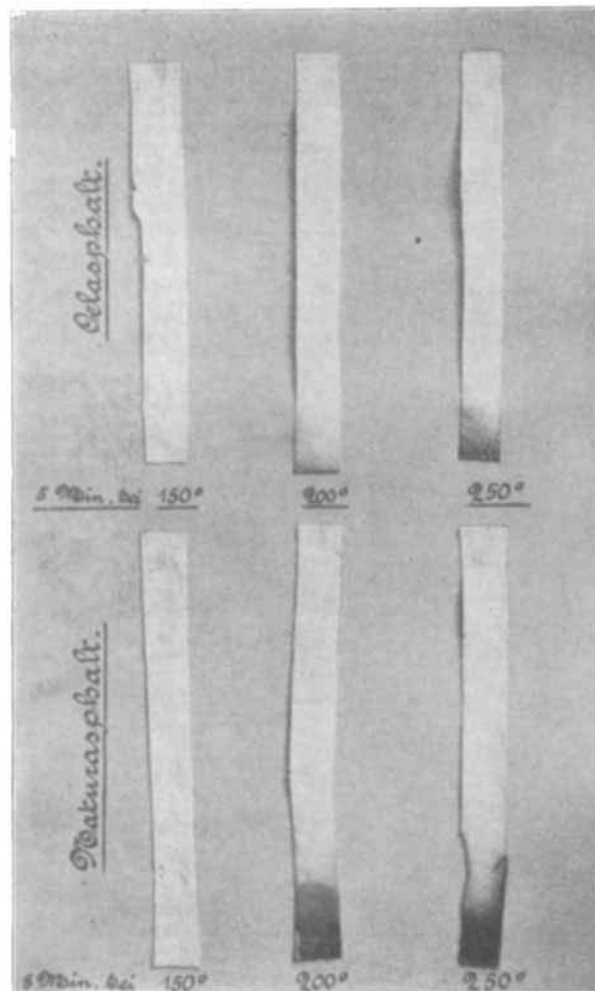


Fig. 2.

kürzen. Bei 150° zeigten bei einer Einwirkungsdauer von 5 Minuten weder Naturasphalt, noch Ölasphalt eine Wirkung auf das Bleipapier, andererseits begann der Ölasphalt schon bei 250° Schwefelwasserstoff abzuspalten und war dann nicht mehr deutlich von einem Naturasphalt zu unterscheiden. Bei 200° dagegen reagierte wohl der Naturasphalt genügend stark, während andererseits die Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus dem Ölasphalt kaum einsetzte; für die Folge wurde deshalb bei den Versuchen stets eine Temperatur von etwa 200–205° eingehalten. Weniger ängstlich brauchte man in bezug auf die Einwirkungsdauer zu sein. Es wurde durch verschieden langes Erhitzen bei 200° der Einfluß der Zeit festgestellt, und zwar wurde 3 Minuten, 5 Minuten, 10 Minuten und 15 Minuten lang erhitzt. Hierbei ergab sich, daß bei 5 Minuten langer Erhitzung der Ölasphalt kaum Spuren von Schwefelwasserstoff ergab, während Naturasphalte schon stark dabei reagierten. Die Erhitzungsdauer von 5 Minuten wurde deshalb für die Folge beibehalten. Der Einfluß der verschieden langen Erhitzung er-

gibt sich aus der nachstehenden Figur 3. Schließlich wurde noch die Frage geprüft, in welcher Weise die Reaktion der Ölasphalte vielleicht durch Anwesenheit von Naturasphalten verdeckt oder beeinflusst werden könnte. Zu diesem Zwecke wurden Mischungen der oben erwähnten Asphalte und reine Asphalte verwandt und zwar reiner Ölasphalt, eine Mischung von  $\frac{2}{3}$  Ölasphalt und  $\frac{1}{3}$  Naturasphalt, eine solche von  $\frac{1}{3}$  Öl- und  $\frac{2}{3}$  Naturasphalt und reiner Naturasphalt. Die Proben wurden in einem und demselben Ölbad 5 Minuten bei 200—205° erhitzt und lieferten das in beistehender Figur 4 dargestellte Ergebnis. Mischungen von Natur- und Ölasphalten reagierten also wie Naturasphalte, wenn auch nicht so stark wie die reinen Asphalte. Die im Handel vorkommenden Asphalte sind aber in der Regel ungemischt,

beständig und werden deshalb oft als Grundlagen für Lack gebraucht. Welchen Einflüssen die durchgreifende Asphaltierung zuzuschreiben ist, ob nur der Zeit, so daß

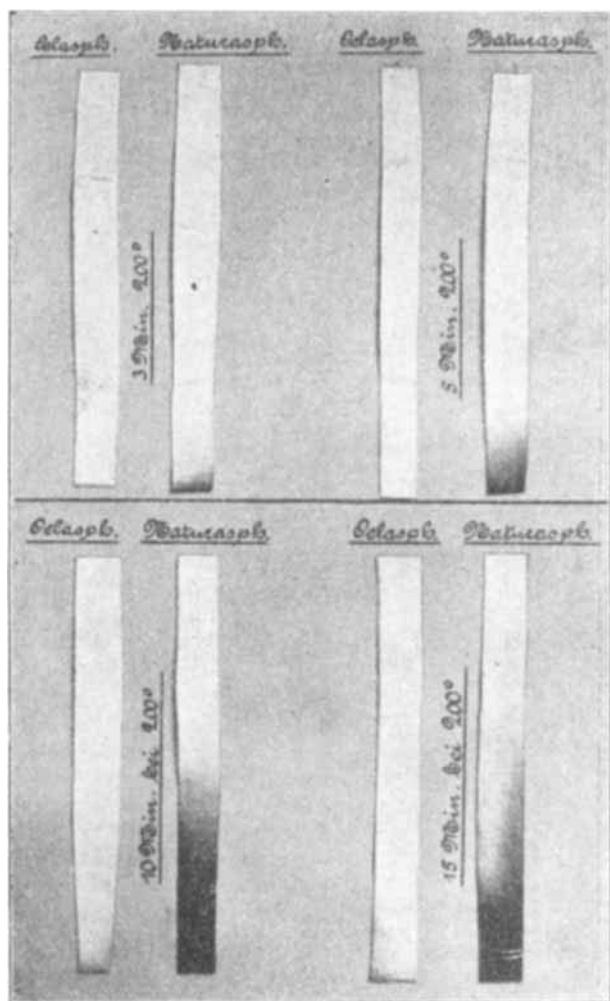


Fig. 3.

so daß der Fall nicht häufig vorkommen dürfte, daß man es mit Gemischen zu tun hat, höchstens etwa bei Produkten, die schon aus dem Asphalt dargestellt sind. In einem solchen Falle sind dann noch andere Kennzeichen, wie der bei den Naturasphalten meist vorkommende Aschengehalt u. dgl., zur Prüfung heranzuziehen, doch gehört die Prüfung der Asphalterzeugnisse sowie so schon in die Hand des Analytikers, und der Asphalt Händler oder der Fabrikant sind an sich gewöhnlich nicht in der Lage, eine solche Untersuchung vorzunehmen. Eine Art Naturasphalte gibt es, die bei der oben beschriebenen Behandlung keinerlei Reaktion ergeben. Das sind die sog. Glanzpeche oder Asphaltite. Die Glanzpeche sind, wie ihr Name schon sagt, meist hochglänzende Asphalte, sehr hart und spröde, manche fast unschmelzbar; einige zersetzen sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. In Lösungsmitteln sind mehrere nur unvollkommen löslich, trotz ihres hohen Gehaltes an Bitumen. Sie stellen einen Typ der Asphalte dar, bei dem der Asphaltierungsprozeß schon am weitesten fortgeschritten ist. Sie unterliegen deshalb den asphaltierenden Einflüssen wie Wärme, Zeit, Licht nur in sehr geringem Grade, sind also sehr

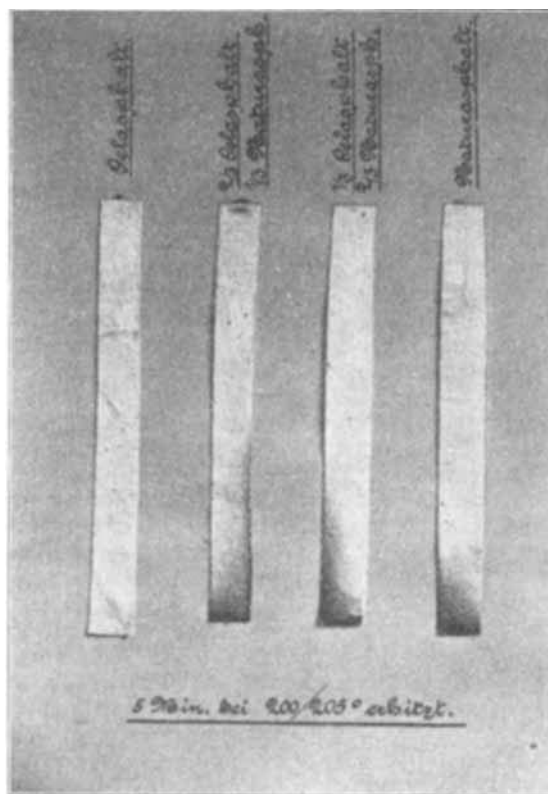


Fig. 4.

man in den Asphaltiten also nur geologisch sehr alte Asphalte zu sehen hätte, oder der Mitwirkung von Hitze, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Daß jedenfalls durch Einwirkung der Hitze Glanzpeche erhalten werden können, zeigen

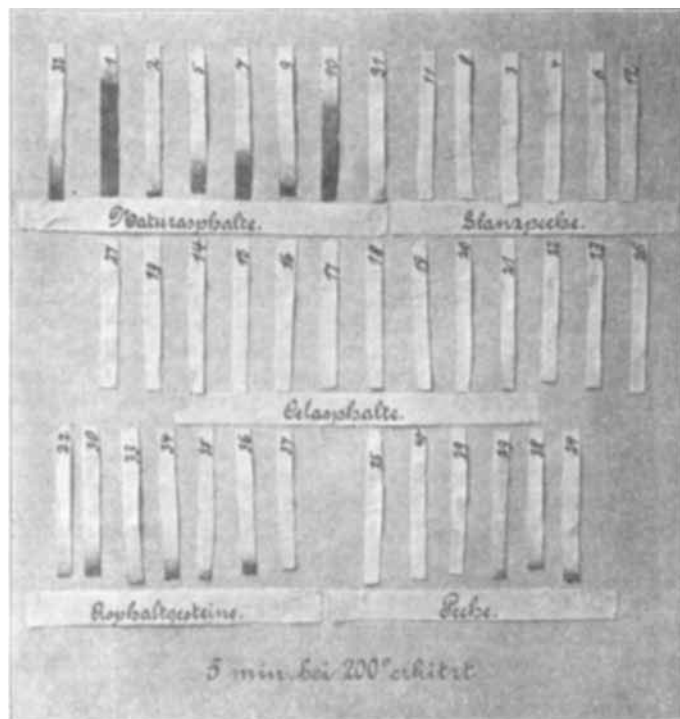


Fig. 5.

die Funde von sog. glance pitch auf dem Bermudezsee, das durch die gelegentlichen Brände auf dem See entstanden ist. Richardson rechnet diese Asphaltite auch gar nicht mehr zu den Asphalten, sondern bezeichnet sie als asphaltische Bitumina. Jedenfalls unterscheiden sie sich durch

ihr Verhalten von den anderen Naturasphalten; mit den Ölasphalten können sie auch äußerlich kaum verwechselt werden.

Es wurde nun eine große Reihe natürliche und künstliche Asphalte, auch Asphaltgesteine und Pech auf oben beschriebene Weise geprüft. Das Ergebnis zeigt die Figur 5. Von den geprüften Bitumina wurde ferner der Schwefelgehalt ermittelt, um den Einfluß des Schwefels auf die Stärke der Reaktion festzustellen. Bei den Ölasphalten, Pechen und aschenarmen Naturasphalten wurde der Schwefel im Ausgangsmaterial direkt bestimmt, die Asphaltgesteine wurden extrahiert, das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur verdampft, und die Extrakte auf die Reaktion geprüft. Die Schwefelgehalte beziehen sich auf die Extrakte, nicht auf das Asphaltgestein selbst. Die Bestimmung des Schwefels geschah auf die vom Verfasser Angew. Chem. 17, 617 [1904] beschriebene Weise. Die geprüften Bitumina waren folgende:

Naturasphalte.		Schwefel
Nr. 32.	San Valentinobitumen . . . . .	6,32
„ 1.	Trinidadasphalt . . . . .	6,16
„ 2.	Bermudezasphalt . . . . .	5,83
„ 5.	Maracaiboasphalt . . . . .	5,08
„ 7.	La Pateraasphalt . . . . .	3,61
„ 9.	Cubaasphalt . . . . .	1,87
„ 10.	Selenitzasphalt . . . . .	6,08
„ 31.	Venezuelabitumen . . . . .	2,75

Ölasphalte.		Schwefel
Nr. 27.	Navahoasphalt (Californischer) . . . . .	1,04
„ 13.	Ungarischer Asphalt . . . . .	0,85
„ 14.	Mexican. Eagleasphalt . . . . .	3,49
„ 15.	Ebanoasphalt . . . . .	5,25
„ 16.	Nofluxasphalt . . . . .	3,19
„ 17.	Rumänischer Asphalt (Smoal R. A. Tore) . . . . .	1,73
„ 18.	Californischer Asphalt . . . . .	3,85
„ 19.	Galizischer Asphalt . . . . .	0,68
„ 20.	Texasasphalt (55) . . . . .	0,60
„ 21.	Californiaasphalt . . . . .	1,01
„ 22.	Hydroleneasphalt (B) . . . . .	0,52
„ 23.	Trinidad Residualasphalt . . . . .	3,76
„ 25.	Deutsches Petrolpech . . . . .	0,96

Glanzpeche.		Schwefel
Nr. 11.	Kolumbianischer Asphalt . . . . .	2,83
„ 8.	Elateritasphalt . . . . .	3,42
„ 3.	Gilsonitasphalt . . . . .	0,66
„ 4.	Grahamitasphalt . . . . .	0,96
„ 6.	Manjakasphalt . . . . .	0,85
„ 12.	Syrischer Asphalt . . . . .	7,78

Asphaltgesteine.		Schwefel
Nr. 28.	Asphaltgestein (aus Syrien) . . . . .	6,18
„ 30.	Sizilianisches Asphaltgestein . . . . .	4,01
„ 33.	Dalmatiner Asphalt . . . . .	8,69
„ 34.	Deutsches Asphaltgestein . . . . .	1,45
„ 35.	San Valentinostein . . . . .	7,42
„ 36.	Sizilianer Stein II	
„ 37.	Travers-Stein	

Pech.		Schwefel
Nr. 25.	Steinkohlenpech . . . . .	0,30
„ 40.	Wollpech . . . . .	unter 0,1
„ 39.	Stearinpech . . . . .	0,67
„ 29.	Holzpech . . . . .	unter 0,1
„ 38.	Montanpech . . . . .	0,49
„ 24.	Braunkohlenpech . . . . .	2,17

Das Ergebnis war das folgende: Alle Naturasphalte zeigten stark die Schwefelwasserstoffreaktion, die Asphaltite reagierten sämtlich überhaupt nicht. Die Ölasphalte reagierten nicht, eine ganz schwache Einwirkung zeigte sich nur bei den californischen Asphalten und dem Rückstand von Trinidadrohöl; beide scheinen danach bei sehr niedriger Temperatur dargestellt worden zu sein. Die Reaktion war aber so schwach, daß sie überhaupt nicht mit der der Naturasphalte verwechselt werden konnte. Die Extrakte der Asphaltgesteine reagieren sämtlich stark, mit Ausnahme des Extraktes aus Traversgestein, das nur eine schwache, aber immerhin deutliche Reaktion zeigt. Die Bitumina der Asphaltgesteine erwiesen sich demnach als echte Naturasphalte. Die Pech zeigten kein einheitliches Verhalten. So gab eine wenn auch nicht starke Reaktion das Holzpech; der Rückstand von der Destillation der Säureharze, die bei der Reinigung der Braunkohlenteeröle abfallen, reagierte sonderbarer Weise schon in der Kälte und färbte beim Stehen im gepulverten Zustande schon das darüber angebrachte Bleipapier. Diese Pech haben aber so charakteristische Eigenschaften (vgl. auch Graefe, Chem.-Ztg. 30, 298 [1906]; Angew. Chem. 19, 1905 [1906]), daß eine Verwechslung mit den Naturasphalten schon infolge ihrer äußerlichen Merkmale ausgeschlossen ist. Auf die Höhe des Schwefelgehaltes scheint es bei der Reaktion nicht anzukommen, sondern mehr auf die Art, in der der Schwefel im Molekül gebunden, oder in der er überhaupt im Asphalt enthalten ist. So zeigt z. B. das St. Valentinobitumen trotz seines etwas höheren Schwefelgehaltes geringere Reaktion als der Trinidadasphalt, was wohl daher rühren mag, daß der Asphalt durch Ausschmelzen aus dem Gestein gewonnen wird und infolge der dazu nötigen hohen Erhitzungen ein Teil der Schwefelwasserstoffabspaltung schon vorweg genommen wurde, so daß sie bei der späteren Erhitzung im Reagensglas nicht mehr so stark auftrat. Auch das schwefelreichere Venezuelabitumen reagiert schwächer als der schwefelärmere Cubaasphalt. Daß bei den Asphaltiten auch ein starker Schwefelgehalt keine Schwefelwasserstoffabspaltungen bewirkt, zeigt der syrische Asphalt mit seinen etwa 8% Schwefelgehalt. Bei den Ölasphalten ergeben selbst so schwefelreiche Bitumen wie der mexikanische Eagleasphalt mit etwa  $3\frac{1}{2}\%$  Schwefel ebenso wenig eine Reaktion wie der schwefelarme galizische Ölasphalt.

Wenn auf diese Weise durch das frühere Auftreten von Schwefelwasserstoff in der Hitze der Unterschied zwischen Natur- und Kunstasphalt nachgewiesen wird, so scheinen auch bei einer mehr subjektiven Unterscheidungsmöglichkeit Schwefelverbindungen beteiligt zu sein: bei der Unterscheidung durch den Geruch beim Erhitzen. Naturasphalte zeigen beim Erhitzen einen eigenartigen Geruch, der bei vielen schon in der Kälte bemerkbar ist, in der Hitze aber besonders stark auftritt. Diesen Geruch bemerkt man z. B., wenn eine Straße durch Stampfasphalt oder Gußasphalt asphaltiert wird; das auf den Darren beim Erhitzen ausgebreitete Pulver des Asphaltgesteines zeigt ihn ebenso wie die zum Herstellen von Gußasphalt benutzte geschmolzene Mischung, sofern Naturasphalte darin enthalten sind. Der Geruch ist charakteristisch und so stark, daß man ihn oft straßenweit wahrnimmt; bei Kunstasphalten bemerkt man diesen Geruch nicht, weil eben die leicht flüchtigen Anteile während der Herstellung im Destillationsprozeß verloren gingen, ganz abgesehen davon, daß die leicht flüchtigen Anteile der Erdöle, aus denen der Kunstasphalt entstanden, einen ganz anderen Geruch zeigen, als die des Naturasphaltes. Da die beim Abblasen mit Dampf aus Naturasphalten erhaltenen flüchtigen Anteile stark schwefelhaltig sind, so ist wohl anzunehmen, daß diese flüchtigen Schwefelverbindungen allein oder gemischt mit anderen den eigenartigen Geruch der Naturasphalte bedingen. Eine Unterscheidungsmöglichkeit auf diese Verschiedenheit des Geruches zu gründen, die auch dem Laien Dienste leisten kann, wird jedoch kaum möglich sein, da zur Prüfung der Asphalte in diesem Sinne immerhin schon ziemliche Erfahrung nötig ist, wenn sie auch dem Fachmann gute und schnelle Dienste leistet.