

peratur auf 1 bis 2° konstant hielt. Um über die im Rührautoklaven enthaltene Flüssigkeitsmenge jederzeit im klaren zu sein (was für die Titration der Proben erforderlich war), wurde ständig, je nach dem Dampfverbrauch, aus dem graduierten Wasserbehälter W Wasser in den Dampfkessel gepumpt, und

gedrückt, in der es bis zur beginnenden Salzausscheidung eingedampft wurde. Der Blasenrückstand wurde auf Glykol verarbeitet.

Mit dem beschriebenen Rührautoklaven gelang es, die Vinylchloridbildung zurückzudrängen und die Glykolsausbeute (bei 160—170°) auf 75% zu steigern. Um eine angemessene Reaktionsgeschwindigkeit (1,5—2 kg Glykol pro Stunde auf 100 l Flüssigkeit) zu erzielen, mußte das Reaktionsgemisch 4—5% Äthylchlorid enthalten.

Es wurde auch versucht, an Stelle von Natronlauge Kalkgemisch und Kalkbrei zu verwenden, doch stellten sich, abgesehen von der schwierigen Dosierung und Einspeisung, Schwierigkeiten bei der Trennung des Glykols vom gebildeten Chlorcalcium ein. Glykol wird von Chlorcalcium noch fester als Wasser zurückgehalten und läßt sich auch im Vakuum nicht abdestillieren. Nur

beim Durchleiten eines kräftigen Dampfstromes kann man es — jedoch nur sehr unvollständig — abtreiben. Dieser Übelstand ist wohl auch einer der Gründe dafür, daß alle bisher bekannten Verfahren mit Alkalisalzen arbeiten.

Bei einer technischen Ausführung des neuen Verfahrens (D. R. P. a.) läge aber in der Verwendung der teuren Alkalilauge kein Nachteil, da das gebildete Chlorkali immer wieder in die Chlorkalielektrolyse zurückkehrt, die schon allein für die Herstellung des zur Äthylchloridgewinnung nötigen Chlors unumgänglich ist. Der große Vorzug des neuen Verfahrens liegt aber in seiner großen Einfachheit, nämlich der direkten Überführung von Äthylchlorid in Glykol. [A. 188.]

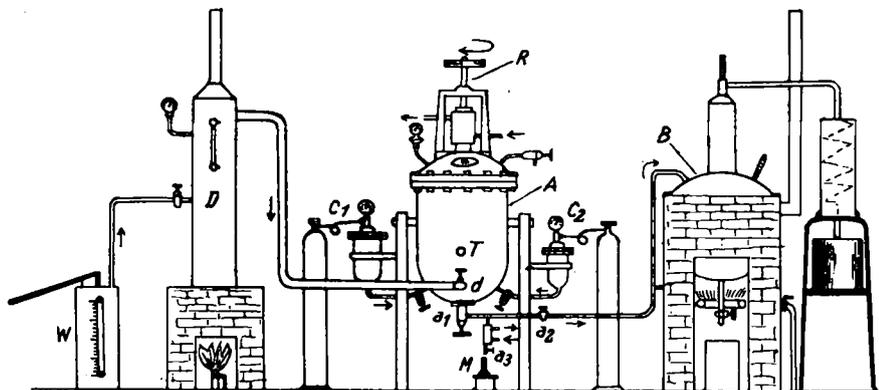


Abb. 2.

der Wasserstand in diesem immer auf derselben Marke gehalten.

Die Proben zur Überwachung der Reaktion wurden bei a_3 durch Öffnen des Ventils a_1 entnommen. Vor dem Hahn a_3 befand sich ein kleiner Kühler, um das Verdampfen der Proben zu verhindern. Es wurde immer $\frac{1}{10.000}$ des jeweiligen Flüssigkeitsinhaltes mit normaler Natronlauge titriert, und dementsprechend konzentrierte Natronlauge eingepreßt. Durch wiederholtes Einpressen von Äthylchlorid konnte man die Glykolkonzentration steigern. Das Ende der Reaktion war damit gegeben, daß der Autoklav durch die eingedrückten Flüssigkeiten und den kondensierten Heizdampf voll war. Das neutrale Reaktionsprodukt wurde darauf durch Öffnen der Ventile a_1 und a_2 und Schließen von a_3 durch den eigenen Dampfdruck in die kupferne Destillierblase B (Inhalt 200 l)

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Viscositätskennzahlen bituminöser Stoffe und deren gesetzmäßige Beziehungen untereinander.

(Das Kennliniensystem nach Hoepfner-Metzger.)

Von Dr.-Ing. HANS METZGER, Danzig-Langfuhr,

1. Assistent an der Straßenbauforschungsstelle Ostpreußen.

(Eingeg. 16. Dezember 1929.)

Teere und Asphalte sind Substanzen mit der besonderen Eigenart, keinen Schmelzpunkt im üblichen Sinn zu besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie meist weder völlig erstarrt noch völlig dünnflüssig, sondern befinden sich in einem „halbflüssigen“ Zustand. Der Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand vollzieht sich infolgedessen derart, daß die Substanzen „erweichen“ statt zu schmelzen.

Der Grund hierfür ist bekanntlich darin zu suchen, daß diese Stoffe, ähnlich wie z. B. Fette und Wachse, Gemische kompliziert zusammengesetzter Komponenten darstellen, deren Schmelzpunkte oft weit auseinander liegen, so daß die durch Temperaturänderung bedingte physikalische Zustandsänderung sich über ein mehr oder minder großes Temperaturintervall erstreckt¹⁾.

Neben der Klebefähigkeit mag gerade diese Eigenschaft es gewesen sein, die diese Stoffe schon seit alter Zeit als Bindemittel begehrt gemacht hat, und in neuerer Zeit nimmt ihre Verwendung, insbesondere für

Straßenbauzwecke, immer mehr zu. Durch geeignete Auswahl, Herstellungsverfahren und Einbauweisen soll erreicht werden, daß diese Stoffe im Gefüge der Straßendecke selbst in stärkster Winterkälte eine gewisse Elastizität bewahren, ohne völlig starr und spröde zu werden und ohne, auch bei hoher Sommertemperatur, völlig dünnflüssig zu werden, d. h. zu fließen.

Dadurch ergab sich von selbst, daß sich die Prüfung bituminöser Massen auf ihre Eignung in erster Linie damit befaßt, den Grad der Zähflüssigkeit, die Viscosität, bei verschiedensten Temperaturen zu ermitteln.

Am meisten interessieren nun die Viscositätsverhältnisse dieser Straßenbaustoffe innerhalb der Temperaturgrenzen, mit denen man auf der Straße zu rechnen hat, also zwischen etwa -10° bis $+55^\circ$. Da aber innerhalb dieses Bereiches die für viskose Stoffe üblichen Viscositätsmessungen, vornehmlich die nach Engler, meist versagen, war man genötigt, für diese Substanzen spezielle Untersuchungsanordnungen zu schaffen. Im Gegensatz zur Viscositätsbestimmung nach Englergraden, die einen unmittelbaren Vergleich zur Dünnflüssigkeit

¹⁾ Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden III, 542 [1923].

von Wasser zuläßt, sind die für die Teer- und Asphaltprüfung eingeführten Meßmethoden konventioneller Art, d. h. sie geben lediglich Vergleichswerte unter sich und es war bislang nicht möglich, gesetzmäßige Beziehungen der aus den verschiedenen Viscositätsmeßapparaturen erhaltenen Werte gegeneinander aufzustellen. Die Aufstellung dieser Beziehungen ist aber deshalb von größerer Bedeutung, weil man dann in der Lage wäre, den Verlauf der Erweichung bituminöser Stoffe bei Temperaturzufuhr zu verfolgen und somit Rückschlüsse auf die Eignung derselben als Straßenbaubindemittel zu ziehen. Über die in dieser Richtung vorgenommenen Arbeiten sei im folgenden einiges mitgeteilt.

Für die Viscositätsbestimmung bituminöser Stoffe hat man zwei Arten von Messungen zu unterscheiden, und zwar erstens solche, bei denen die Prüfung bei einer konventionell festgelegten Temperatur vor sich geht (Viscosität nach Hutchinson bei 25°, Penetration nach Richardson bei 0° bzw. 25° usw.) sowie zweitens solche, bei denen ein in allen Fällen und für alle Stoffe gleich großer Zähigkeitsgrad ermittelt wird, der sich durch Variierung der Temperatur einstellt. (Tropfpunkt, Erweichungspunkt usw.) Fast alle diese Methoden beruhen darauf, daß ein Fremdkörper in die zu untersuchende Masse eindringt oder sie durchdringt. Sie stellen also eine Penetrationsmessung unter jeweils verschiedenen Bedingungen dar. Dringt aber ein Fremdkörper in einen zweiten ein, so hat er die Kraft zu überwinden, die die einzelnen Teilchen der Prüfmasse zusammenhält. Diese Kraft ist, sieht man von den Adhäsionskräften an der Berührungsfläche beider Körper ab, die Kohäsion, und man erkennt, daß eine Viscositätskennzahl eine Kohäsionsgröße bedeutet. Jede Kohäsionsgröße für sich ist aber weiter nichts als eine bestimmte Etappe auf dem Wege der Erweichung vom festen bis zum dünnflüssigen Aggregatzustand, die sich, entsprechend der spezifischen Eigenschaft des Stoffes, jeweils bei einer ganz bestimmten Temperatur einstellt.

Der Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow z. B. gibt die Temperatur an, bei der unter bestimmten Bedingungen 5 g Quecksilber einen Bitumenpfropfen durchbrechen. Der Quecksilberdurchbruch kann aber erst dann erfolgen, wenn bei Temperaturzufuhr die Substanz eine ganz bestimmte Phase der Erweichung erreicht hat, wenn soeben ein ganz bestimmter „Weichheitsgrad“ eingetreten ist. Dies gilt auch für andere Viscositätskennzahlen, den Erweichungspunkt nach Ring und Kugel, den Tropfpunkt (hier wirkt das Eigen-gewicht der Substanz), eine bestimmte Sekundenanzahl nach Hutchinson, Rütgers, Standard-Konsistometer usw. Die Feststellung dieser an sich sehr einfachen Tatsachen gab den Anlaß zu einer weiteren Überlegung. Setzt man voraus, daß die bituminösen Stoffe bei Temperaturzufuhr einen stetig verlaufenden Erweichungsprozeß durchmachen, eine Annahme, deren Richtigkeit sich im Verlauf der Untersuchungen in fast allen Fällen bestätigte, so muß der Abstand von untereinander verschiedenen Weichheitsgraden in ganz bestimmte Beziehung zu bringen sein zum Gesamtverlauf der Erweichung. Der Erweichungsprozeß an sich aber ist ein für jeden bituminösen Stoff typisches Charakteristikum und kann sodann mit Hilfe der gesetzmäßigen Beziehungen der Viscositätskennzahlen exakt aufgedeckt werden. Voraussetzung ist natürlich, daß die gewählten Viscositätsmeßmethoden genaue und reproduzierbare Werte zu liefern vermögen.

Eine der wichtigsten Kennzahlen ist nun der Starrpunkt. Denn von diesem Weichheitsgrad an beginnt bei Temperaturzufuhr die Erweichung, die über den „knetbaren“ und sodann „halbflüssigen“ zum „tropfbaren“ Zustand und darüber hinaus führt. Nachdem festgestellt worden war, daß die übliche Bestimmung des Starrpunktes mit Hilfe der Fingernagelprobe unzulänglich ist, wurde eine Apparatur geschaffen, mit deren Hilfe der Starrpunkt auf Zehntel Grad genau festzustellen ist. Dieser „Starrpunktprüfer nach Hoepfner-Metzger“²⁾ gestattet also, einen in allen Fällen und für alle bituminösen Stoffe gleich großen Weichheitsgrad, den Weichheitsgrad = 0,0 = festzulegen. Genauere Angaben finden sich hierüber in der Dissertation Metzger³⁾. Dem Tropfpunkt kommt in dieser Anordnung der Weichheitsgrad = 1,0 = zu.

Eine weitere wichtige Kennzahl ist der Tropfpunkt, der ebenfalls einen ganz bestimmten Weichheitsgrad angibt. Beide Aggregatzustände, der der Erstarrung und der der Tropfbarkeit, liegen relativ weit auseinander, die beiden Schmelzpunkte nach Krämer-Sarnow und Ring und Kugel liegen zwischen diesen beiden Grenzen und müssen sich demnach, verläuft der Erweichungsprozeß stetig, auf der Verbindungslinie zwischen Tropf- und Erstarrungspunkt befinden. Somit aber ist die Lage eines der beiden Schmelzpunkte ausschließlich abhängig von der Größe des Abstandes zwischen Tropfpunkt und Starrpunkt. Das Verhältnis dieser drei Weichheitsgrade kann also in folgender Formel ausgedrückt werden:

$$I. \frac{\text{Spanne Starrpunkt—Tropfpunkt}}{\text{Spanne Starrpunkt—Erweichungspunkt}} = C$$

Tatsächlich konnte an Hand der Untersuchung von Hunderten von bituminösen Stoffen nachgewiesen werden, daß der Wert C mit ganz wenigen Ausnahmen als konstant zu bezeichnen ist. Es wurden erhalten:

C für den Erweichungspunkt nach Ring und Kugel = 0,8721
C „ „ „ „ „ „ Krämer-Sarnow = 0,6816

Durch Umformen der Gleichung I erhält man:

$$II. (\text{Spanne } S - T) \cdot 0,8721 + S = \text{Erw.pkt. n. R. u. K. und}$$

$$III. (\text{Spanne } S - T) \cdot 0,6816 + S = \text{Erw.pkt. n. Krämer-Sarnow}$$

$$S = \text{Starrpunkt n. Hoepfner-Metzger}$$

Ist also von einem bituminösen Stoff Starr- und Tropfpunkt bestimmt, so kann aus den Gleichungen II und III der Erweichungspunkt nach Ring und Kugel bzw. Krämer-Sarnow rechnerisch ermittelt werden. Untersuchungen dieser Art sind von uns in großem Umfang durchgeführt worden. Raummangel verhindert die Wiedergabe der Vergleichswerte, sie können zum Teil in den Aufsätzen des Technischen Gemeindeblattes⁴⁾ und in der Dissertation des Verfassers eingesehen werden.

Die Richtigkeit der gesetzmäßigen Beziehungen dieser Viscositätskennzahlen konnte an Teeren, Pech-Anthracenöl-Gemischen, Bitumina und Teer-Bitumenmischungen verschiedenster Zusammensetzung bewiesen werden. Abweichungen zwischen rechnerisch und experimentell gefundenen Werten, das heißt Unregelmäßigkeit im Verlauf des Erweichungsprozesses, wurden bis jetzt nur an Asphalten mit paraffinischer Grundlage und an mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff extra-

²⁾ D. R. G. M. Nr. 1 099 583.

³⁾ Metzger, Starrpunkt und Viscosität bituminöser Stoffe. Verlag Wilhelm Knapp, Halle a. d. S. 1929.

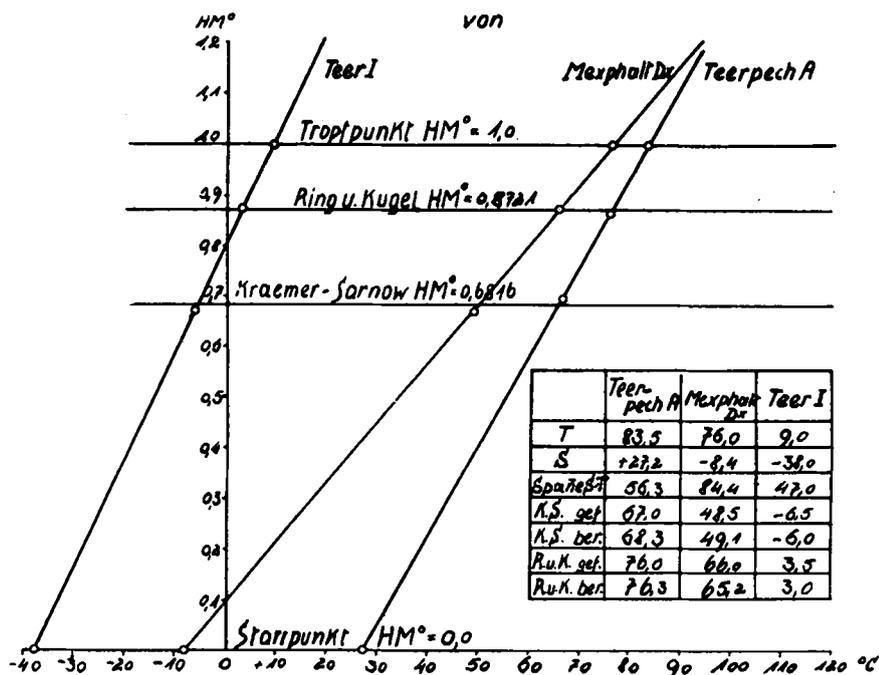
⁴⁾ Hoepfner, Untersuchungen über die Viscosität bituminöser Stoffe und deren gesetzmäßige Zusammenhänge. Techn. Gemeindeblatt 1929, Heft 13, 14, 17, 18, 23 u. 24.

hierten bituminösen Substanzen festgestellt. Nähere Untersuchungen hierüber haben wir uns vorbehalten.

An Stelle der rechnerischen Ermittlung der beiden Erweichungspunkte aus der Spann S—T kann auch durch graphische Ermittlung deren Lage festgestellt werden. Man trägt in einem rechtwinkligen Koordinaten-

5 s bei einer Versuchstemperatur von 25° bzw. unter 200 g Belastung während 60 s bei 0° Versuchstemperatur in die bituminöse Masse eindringt. Die Eindringungstiefe wird in Penetrationsgraden angegeben, wobei ein Penetrationsgrad einer Strecke von 1/10 mm entspricht.

Abb. 1. Kennlinien nach Hoepfner-Metzger



system, s. Abb. 1, die Temperaturen als Abszisse ein und zeichne die jeder Viscositätskennzahl eigene Konstante als Parallele zur Abszisse in die Ordinate ein.

Die Ordinate selbst ist eingeteilt in Weichheitsgrade nach Hoepfner-Metzger, kurz HM-Grade. Dem Starrpunkt kommt, wie erwähnt, in diesem System der HM-Grad = 0,0 =, dem Tropfpunkt der HM-Grad = 1,0 = zu. Jede Meßmethode, soweit sie reproduzierbare und eindeutige Werte liefert, ist, wie oben erwähnt, durch eine Konstante, d. h. durch eine Parallele zur Abszissenachse charakterisiert. Der Schnittpunkt dieser Parallelen mit der Geraden, die durch Starrpunkt und Tropfpunkt eines Stoffes gelegt werden kann, liefert die Temperatur, bei der der betreffende HM-Grad eintritt. Die Gerade, die ausgehend vom Starrpunkt, über den Tropfpunkt und darüber hinaus führt, bezeichnen wir als „Kennlinie nach Hoepfner-Metzger“ und das gesamte System als „Kennliniensystem nach Hoepfner-Metzger“. In Abb. 1 sind in dieses System drei Substanzen, und zwar ein Steinkohlenteer I, ein Erdöl-asphalt und ein Steinkohlenteerpech eingetragen. In der Tabelle sind die beiden experimentell und graphisch gefundenen Erweichungspunkte R und K und K-S, ber. und gef., angeführt. Weitere Beispiele finden sich in größerer Anzahl in den erwähnten Publikationen.

Eine weitere wichtige Viscositätskennzahl ist der Penetrationsgrad nach Richardson. Man versteht unter Penetration die Länge der Strecke, die eine genormte Nadel unter einer Belastung von 100 g während

Während also bei der Bestimmung eines Erweichungspunktes die Temperatur gesucht wird, bei der ein ganz bestimmter HM-Grad (0,6816 für K-S oder 0,8721 für R und K) eintritt, wird umgekehrt bei der Penetrationsmessung ein HM-Grad gesucht, der die Prüfsubstanz bei einer festgelegten Versuchstemperatur charakterisiert. Es ist also im ersteren Falle bei konstantem HM-Grad die Temperatur, im letzteren Falle dagegen bei konstanter Temperatur der HM-Grad einer Variable, die ihrerseits abhängig ist von der spezifischen Eigenschaft der Prüfmasse. Da aber bei festgelegter Temperatur eine für die Prüfmasse typische Eindringungstiefe gefunden wird, jede Eindringungstiefe aber weiter nichts ist als die Kennzeichnung einer ganz bestimmten Phase im Erweichungsprozeß, ließ sich durch Untersuchung einer großen Reihe bituminöser Stoffe aller Art auf graphischem Wege durch Eintragung der jeweils experimentell gefundenen Penetrationsgrade in das Kennliniensystem und sodann aus mittelnder Verbindung der erhaltenen Punkte feststellen, welche Eindringungstiefe einem bestimmten HM-Grad entspricht. Auf diese Weise wurden zwei

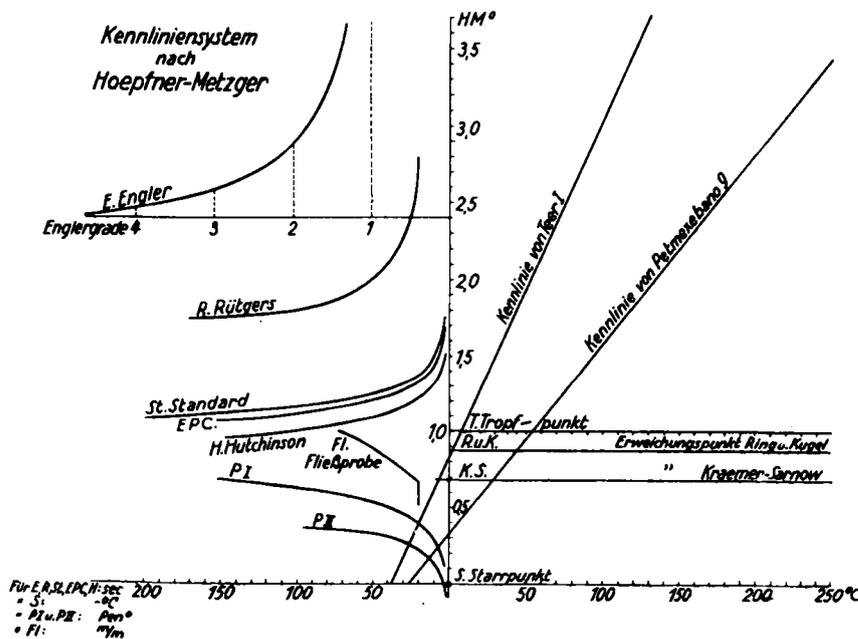


Abb. 2.

Kurven, P₁ für die Versuchsanordnung 100 g Belastung, 5 s bei 25° (Kennkurve P₁) und P₂ für 200 g Belastung, 60 s bei 0° erhalten (Kennkurve P₂). (Siehe Kennliniensystem Abb. 2.)

Um also auf graphischem Wege zu ermitteln, welcher Penetrationsgrad für die Versuchsanordnung P₁ bzw. P₂ zu erwarten ist, ist die Prüfsubstanz durch Tropfpunkt und Starrpunkt zu charakterisieren und die Kennlinie in das System ein-

zuzeichnen. Lotet man, ausgehend von der Abszissenachse, bei 25° bzw. 0° nach oben, so erhält man am Schnittpunkt des Lotes mit der Kennlinie und durch die Parallele zur Abszissenachse in Höhe dieses Schnittpunktes den auf der Ordinate abzulesenden HM-Grad. Auf dem linken Feld des Systems kann man sodann den entsprechenden Penetrationsgrad auffinden, wenn man, ausgehend vom Schnittpunkt der Parallelen mit der P₁- bzw. P₂-Kurve das Lot auf den linken Ast der Abszisse fällt. (Siehe Abb. 2, Gesamtbild des Kennliniensystems.)

Die beiden Erweichungspunkte und die beiden Penetrationen erfassen die HM-Grade, die sich zwischen dem erstarrten und dem tropfbareren Zustand befinden. Konnte die Richtigkeit der Annahme bewiesen werden, daß zunächst innerhalb dieser Grenzen der Erweichungsvorgang stetig verläuft, so lag nahe, diese Annahme auch gelten zu lassen für Aggregatzustände, die sich oberhalb der Tropfbarkeit einstellen, mit anderen Worten für HM-Grade über 1,0. Diesen HM-Graden kommt speziell im Heißverfahren, bei dem das Bindemittel in genügend dünnflüssigem Zustand mit dem Mineral zusammentreffen soll, besondere Bedeutung zu. Eine ganze Reihe von Apparaten ermöglichen diese Messungen, allerdings schienen die erhaltenen Werte bislang in keinerlei Beziehung zueinander zu bringen zu sein, und man war genötigt, z. B. von Sekunden nach Hutchinson oder E. P. C. oder Standard oder Rütgers oder Graden nach Engler zu sprechen. Jede neue Apparatur verlangte eine entsprechende Bezeichnung. Es darf jetzt schon vorweggenommen werden, daß man durch derartige Messungen wohl Zahlengrößen, nicht aber den Sinn erfassen konnte, der diese Zahlengrößen untereinander verbindet und die, zufolge der Gesetzmäßigkeit der gegenseitigen Beziehungen der Kennzahlen untereinander, Rückschlüsse zulassen auf den so wichtigen Verlauf der Erweichung eines bituminösen Stoffes.

Für unsere weiteren Untersuchungen in dieser Richtung waren die bereits erwähnten Betrachtungen grundlegend, daß z. B. eine Viscosität nach Hutchinson von 20 s, die eine Substanz z. B. bei 25° aufweist, einen ganz bestimmten HM-Grad darstellt.

Variiert man die Versuchstemperatur, so erhält man zunehmende HM-Grade mit fallender Sekundenzahl und umgekehrt. Aus dieser Sekunden-Temperaturkurve lassen sich die bestimmten Sekundenzahlen, z. B. 5, 10, 20, 50 usw. in ihrer jeweiligen Abhängigkeit zur Versuchstemperatur abgreifen. Gleiche Sekundenzahlen aber bedeuten gleiche HM-Grade, und durch Ausmittlung einer größeren Anzahl bituminöser Stoffe wie Erdölasphalte, Teere und Mischungen verschiedener Zusammensetzung aus beiden konnten zunächst für die Hutchinsonspindel folgende Beziehungen zwischen Sekundenzahlen und HM-Graden aufgestellt werden:

Sek. nach Hutchinson	2	5	10	20	30	40	50
HM-Grade	1,520	1,425	1,305	1,200	1,145	1,110	1,090

Der linke Ast der Abszissenachse (s. Abb. 2) ist in Sekunden eingeteilt; trägt man die den festgelegten Sekundenzahlen entsprechenden HM-Grade in das Kennliniensystem ein und verbindet die Punkte, so erhält man die Hutchinson-Kennkurve (Kennkurve H). Mit deren Hilfe ist man nunmehr in der Lage, für jeden bituminösen Stoff, dessen Starr- und Tropfpunkt bekannt ist, graphisch zu ermitteln, welcher HM-Grad oder, was das gleiche ist, welche Sekundenzahl bei einer bestimmten Temperatur zu erwarten ist, und ebenso umgekehrt, bei welcher Temperatur ein bestimmter HM-Grad eintritt.

Bei dieser Gelegenheit sei kurz einiges gesagt über den Begriff des exakten Meßbereichs einer Viscositätsapparatur. Dieser ist immer dann beschränkt, wenn die Methode derart arbeitet, daß Zeitmessungen vorgenommen werden, wie dies beim Penetrometer oder bei allen Spindel- und Ausflußviscosimeter der Fall ist. Der exakte Meßbereich wird sich, betrachtet man beispielsweise die Kennkurve H, nur innerhalb der starken Kurvenkrümmung befinden. Die Ursache liegt darin, daß da, wo bereits die Verflachung der Kurve einsetzt, entweder eine ganz geringe Differenz der HM-Grade eine große Differenz an Sekundenzahlen (absteigender Kurvenast) oder eine ganz geringe Differenz von Sekundenzahlen eine große Differenz an HM-Graden verursacht (aufsteigender Kurvenast). Dies gilt für alle Kennkurven des Kennliniensystems und ist schließlich wohl auch die Ursache, warum eine solche große Anzahl von Meßmethoden eingeführt wurde. Man empfand wohl die Tatsache des beschränkten Meßbereichs, konnte es aber nicht unternehmen, sich von der vorgeschriebenen Meßtemperatur (z. B. für Hutchinson bei 25°) frei zu machen, da die Beziehungen zwischen Hutchinson-Sekunden und HM-Graden nicht aufgedeckt waren. Die Folge davon war, daß beispielsweise für härtere bituminöse Substanzen, Pech oder Erdölasphalt, als höchster Weichheitsgrad lediglich der Tropfpunkt — also nunmehr der HM-Grad = 1,0 — bestimmt werden konnte, während Spindel- und Ausflußviscosimeter nur für Substanzen mit und bei gewöhnlicher Temperatur, hohem Weichheitsgrad, Steinkohlenteere und präparierte Teere, allenfalls Teere mit geringerem Bitumenzusatz, verwendbar waren.

Die weiteren Untersuchungen in dieser Richtung, die Einfügung der Kennkurven anderer Viscositätsapparaturen in das Kennliniensystem, erforderten nunmehr lediglich die Bewältigung einer allerdings umfangreichen experimentellen Arbeit. Man hatte sich nur immer wieder vorzustellen, daß alle bituminöse Substanz, die in dem gleichen Ausflußviscosimeter beispielsweise für 50 cm³ Masse 50 s Durchflußzeit benötigten, in jedem Fall den gleichen HM-Grad aufweisen. Genau wie bei Hutchinson angeführt, wurden die Kennkurven für das Engler-, Rütgers- und Standard-Viscosimeter ermittelt und in das System eingetragen (s. Abb. 2). Da sich bereits am Verlauf jeder einzelnen Kennkurve der brauchbare Meßbereich jeder Viscositätsapparatur aus dem Kennliniensystem ablesen läßt, bringen wir zum Schluß dieser Abhandlung eine diesbezügliche Aufstellung:

Es erfaßt die HM-Grade	die Apparatur
0,0	Starrpunktprüfer nach HM
0,1 — 0,3	P _{II}
0,25 — 0,6	P _I
0,6816	Erweichungspkt. n. Krämer-Sarnow
0,68 — 0,95	Fließprobe
0,8721	Erweichungspkt. n. Ring u. Kugel
1,0	Tropfpunkt
1,05 — 1,45	Hutchinson
1,22 — 1,6	EPC
1,24 — 1,62	Standard
1,84 — 2,3	Rütgers
2,7 — 3,4	Engler

Es ist durchaus möglich, daß die von uns aufgestellten Kennkurven bei weiterer Nachprüfung noch einige, sicherlich aber nur geringfügige Abänderungen bezüglich ihres Verlaufs erfahren können. Grundsätzliche Fehler jedoch werden nicht aufzudecken sein und wir würden es begrüßen, wenn uns interessierte Kreise

an der Vervollkommnung des Systems unterstützen würden. Allerdings hat eine derartige Mitarbeit zur Voraussetzung, daß der nach unserer Methode bestimmte Starrpunkt zugrundegelegt wird. Nicht nur für forschende Laboratoriumsarbeit, sondern auch für die Praxis ist diese Kennzahl von grundlegender Bedeutung. Durch experimentelle Bestimmung der Spanne S—T erhält man die jedem bituminösen Stoff eigene „Kennlinie“ und ist durch diese bildliche Darstellung ohne weiteres in der Lage, sowohl graphisch als auch rechnerisch, das letztere mit Hilfe des „Gesetzes der

Viscosität³⁾“, jede Viscositätskennzahl mit ausreichender Genauigkeit zu ermitteln. Gleichzeitig hat man die Möglichkeit, Viscositätskennzahlen, erhalten aus den verschiedensten Apparaturen und bei beliebigen Temperaturen, untereinander zu vergleichen und in Beziehung zu bringen zu einer vorstellbaren Zahlengröße, dem HM-Grad, der jede einzelne Phase der Erweichung bituminösen Stoffe zu erfassen und auszudrücken vermag. [A. 187.]

³⁾ Metzger, Starrpunkt und Viscosität bituminöser Stoffe. Verlag Wilhelm Knapp, Halle a. d. S. 1929.

Die Zuverlässigkeit der Schwefeldioxydbestimmung nach Reich-Raschig.

Von Dr. H. E. WOISIN, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 12. Dezember 1929.)

Die Bestimmung von Schwefeldioxyd in Röstgasen wird im allgemeinen nach der Methode von Reich ausgeführt. Diese Methode besteht im wesentlichen darin, daß man das zu untersuchende Gas durch eine Waschflasche leitet, in welcher sich eine bekannte Menge Jodlösung befindet, die durch einige Tropfen Stärkelösung blau gefärbt wurde. Aus der Menge des Gases, die zur Entfärbung der Lösung nötig war, errechnet sich dann in bekannter Weise der Schwefeldioxydgehalt.

Diese Methode läßt sich leicht und rasch ausführen und erfreut sich daher in der Fabrikpraxis einer großen Beliebtheit. Sie ist für den praktischen Betrieb hinreichend zuverlässig, sofern das zu untersuchende Gas keine störenden Bestandteile, wie z. B. Stickstoffoxyde, enthält. Sind jedoch Stickstoffoxyde zugeben, so wird ein zu niedriger Schwefeldioxydgehalt gefunden, da eine Rückbildung von Jod in mehr oder minder starkem Maß stattfindet, so daß die Entfärbung der Lösung verzögert wird.

Raschig¹⁾ hat zur Beseitigung dieser störenden Reaktion vorgeschlagen, der Jodlösung einen Zusatz von Natriumacetat zu geben, und diese Analysenmethode findet unter dem Namen Reich-Raschig-Methode in der Praxis häufig Anwendung. Es mag sein, daß bei geringen Mengen von Stickstoffoxyden neben viel Schwefeldioxyd der Fehler in tragbaren Grenzen bleibt. Bei den Nitrogehalten jedoch, wie sie heute bei modernen Kammer- und Intensivbetrieben als normal anzusehen sind, wird der Fehler recht groß. Da in der Literatur die Methode von Reich-Raschig überall empfohlen wird, sollen im folgenden einige Versuche veröffentlicht werden, die zeigen, daß sie nicht in allen Fällen zuverlässige Resultate liefert, und daher ihre Anwendung Vorsicht erfordert.

Die Versuche wurden an einer Schwefelsäurefabrik mit einer täglichen Leistung von 50 t 60er Säure ausgeführt und später an einer anderen Fabrik wiederholt, wobei entsprechende Werte erhalten wurden. Zunächst wurde das schwefeldioxydhaltige Gas vor dem Eintritt in den Gloverturm untersucht. Dieses Gas stammte von vier mechanischen Kiesöfen und war in einer elektrischen Entstaubung vom Flugstaub praktisch befreit. In der Waschflasche befanden sich 10 cm³ $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, und die Analyse wurde teils mit, teils ohne Natriumacetat ausgeführt. Bei den verschiedenen unmittelbar hintereinander ausgeführten Analysen wurde die Geschwindigkeit des Gasdurchganges durch die Waschflasche verändert, und die in Tabelle 1 dargestellten Werte erhalten.

Man sieht, daß die Geschwindigkeit der Analyse keinen Einfluß auf das Resultat hat, und daß selbst bei

sehr raschem Durchsaugen des Gases eine genügende Genauigkeit erzielt wird. Auch die Anwesenheit von Natriumacetat hat keinen Einfluß auf die Analyse. Zum Vergleich wurden Gasanalysen nach der vom La-

Tabelle 1.

Zeit m	Volumen % SO ₂ mit Natriumacetat	ohne
1/2	8,0	8,0
1	—	8,0
2	—	8,0
5	8,2	8,1
7	8,2	—
9	—	8,0
11	—	7,8

boratorium der Metallgesellschaft, Frankfurt a. M., ausgearbeiteten „Flaschenanalyse²⁾“ ausgeführt. Bei dieser Analyse bedient man sich einer Glasflasche von etwa 10 l Inhalt, die oben einen Stöpsel mit zwei mit Glashähnen versehenen Glasrohren enthält. Diese Flasche wird gut getrocknet und auf eine halbe Atmosphäre evakuiert. Durch Öffnen eines der Glashähne wird das zu untersuchende Gas angesaugt. Nach Schließen dieses Hahnes wird durch das zweite Glasrohr eine wässrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, wodurch die in der Flasche enthaltenen Stickstoffoxyde und die schweflige Säure zu Salpetersäure bzw. Schwefelsäure oxydiert werden, was unter starker Nebelbildung vor sich geht. Nach etwa 2 bis 3 h haben die Nebel sich gesetzt, und die in der Flasche enthaltene Lösung wird in ein Becherglas übergeführt. Durch Titrieren mit einhalbnormaler Natronlauge wird der Gesamtsäuregehalt bestimmt, während durch Fällen mit Bariumchlorid der Schwefelsäuregehalt ermittelt wird. Die Differenz zwischen Titration und Bariumchloridfällung ergibt den Salpetersäuregehalt. Diese Methode arbeitet hinter Bleikammern und Reaktionstürmen hinreichend genau, sie wird jedoch unzuverlässig, sobald das Gas sehr feucht und sehr warm ist, wie z. B. hinter einem Gloverturm. Man findet in diesem Fall zu hohe Werte.

Nach der „Flaschenanalyse“ wurde der Schwefeldioxydgehalt zu 8,2 Vol.-% ermittelt, er stimmt also mit den nach Reich-Raschig gefundenen Werten praktisch überein. Anders wird es jedoch, wenn nitrose Gase zugegen sind. In Tabelle 2 und 3 sind Schwefeldioxydbestimmungen bei verschiedenen Nitrogehalten ausgeführt.

²⁾ H. E. Woisin, Die Vorgänge bei der Darstellung von Schwefelsäure in mechanischen Mischapparaten und im elektrostatischen Feld, S. 7. Leipzig 1928.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 22, 1182 [1909].