

Fortschritte in der Chemie der Straßenteere und Straßenteeremulsionen.

Von Dr. HANS WAGNER,

(Eingeg. 2. März 1933.)

Vorstand der chemisch-technischen Abteilung der Bayerischen Landesgewerbeanstalt, Nürnberg.

Inhalt: Einteilung und Prüfung der Straßenteere nach den Normen des Deutschen Straßenbauverbandes, Bitumenteere, Kaltteere, Teeremulsionen, freier Kohlenstoff im Teer.

In den letzten Jahren hat sich die deutsche Teerindustrie mit Erfolg bemüht, Teere als Straßenbaumaterial immer mehr einzuführen. Einmal fiel der Teer in großen Mengen an, dann wurden auch im Ausland, besonders in Frankreich, England und Amerika, Teere schon seit längerer Zeit und in beachtenswerten Mengen für den Straßenbau benutzt. So hat Frankreich schon seit mehreren Jahren auf Reparationskonto einige 100 000 t Teer für Straßenbauzwecke von Deutschland erhalten. In Amerika werden jährlich etwa 600 000 t Straßenteer benötigt, in England sogar 800 000 t. Diese Zahlen sind nicht mehr ganz neu, sie haben sich vielleicht im letzten Jahre schon wieder gesteigert. In England ist die Wertschätzung des Teeres als Straßenbaumaterial besonders bemerkenswert, denn die Rohteerfabrikation ist ungefähr gleich groß wie in Deutschland, nämlich 1,7 bis 1,8 Mill. t, der Verbrauch an Straßenteer aber 5- bis 6mal größer als bei uns. Auch für Amerika, das klassische Land des Erdölbitumens, ist bemerkenswert, daß der Preis des Teers höher ist als der des Erdölbitumens, und daß trotzdem die Verwendung des Teers im Straßenbau immer mehr zunimmt. Allerdings gibt es Teerstraßen nur im Osten der Vereinigten Staaten; im Westen gibt es keine Kohle und daher auch keinen Teer, und die Frachten bis dahin stehen natürlich einer Verwendung von Teer für den Straßenbau entgegen. In Deutschland stieg der Verbrauch an Straßenteer bis jetzt auf 150 000 t jährlich, wovon ein Zehntel auf Bayern entfällt. Dabei wurden 1924 erst 3000 t Straßenteer in ganz Deutschland verwendet. Selbstverständlich benutzt man nicht die Rohteere, sondern die sogenannten präparierten Teere, also im wesentlichen Fabrikate aus Steinkohlen-teerpech und Teeröl, wobei unter Teeröl entweder Anthracenöl oder Anthracenöl plus Schwer- und Mittelöl zu verstehen ist. Die Anwendung der Straßenteere erfolgt zum größten Teil im Heißverfahren, d. h. die Teere werden bei 90—130° auf die Straße gebracht, ähnlich wie dies ja auch bei den Asphaltaln geschieht, und dann mit Splitt oder Schotter vermischt und auf Innen- oder Oberflächenteerungen verarbeitet.

Am häufigsten werden Oberflächenteerungen ausgeführt, das sind Überzüge von Straßendecken mit Teer, in welchen Splitt bis zur Sättigung eingedrückt ist; der Teer wird in fahrbaren Kochern erhitzt, mit Schläuchen und Streudüsen auf die Straße gespritzt oder mit dem Sprengwagen verteilt. Für leichte Teerungen, wie bei Nachbehandlung von Decken oder bei Ausbesserungen, wird der Teer einfach mit dem Besen verteilt. Sogenannte Teerteppiche erhält man nach Art der Oberflächenteerungen durch mehrfaches Teeren der Straßendecke und Bestreuen mit Steingrus. Man erreicht dadurch mit einmal dasselbe, wie durch mehrere Oberflächenteerungen im Laufe einiger Jahre. Zu dem Teerteppichverfahren gehört auch der sogenannte Dammannaspalt oder Essneraspalt, der trotz seines Namens keinen Asphalt enthält, sondern ein Gemisch aus gemahlener Hochofenschlacke oder Kalkstein mit

nur etwa 5% Teer. Überhaupt enthalten die Teerstraßen nur verhältnismäßig wenig Teer und sehen auch meist grau und nicht so dunkel wie Asphaltstraßen aus.

Ferner gibt es Teermakadamstraßen. Wo nicht nur eine Abschliffsschicht geschaffen, sondern auch der Unterbau der Straße verstärkt werden soll, verwendet man die beiden eben genannten Verfahren. Diese sind der alten Chaussierungsweise ähnlich; doch während bei dieser die naßgewalzte Schotterdecke mit Wasser, Splitt und Sand eingeschlämmt wird, werden hier Teere angewendet. Durch schwere Walzen und unter der Klebwirkung des Teers wird das geteerte Schottergestein zu einem festen Gefüge verdichtet; Teer und Gestein werden schon vor dem Einbau gemischt. Die Tränkmakadamschicht wird wieder etwas anders ausgeführt, und zwar in der Weise, daß eine frische Schotterung mit heißem Teer getränkt und nach dem Abdecken mit Grobsplitt bis zur Standfestigkeit gewalzt wird. Dann kommt noch eine gewöhnliche Oberflächenteerung hinzu. Hier wird also verhältnismäßig viel Teer verwendet. Beim Teerbeton besteht die Teergesteinsmasse aus einem hohlraumarm zusammengesetzten Gesteinsgemisch, das in Maschinenanlagen mit Teer überzogen wurde. Beim Einbau wird das geteerte Gestein einheitlich dicht verarbeitet; das schwächere Korn ist dabei das Füllkorn des stärkeren, des Tragkorns. Der Einbau erfolgt warm oder kalt; die Teergesteinsmasse wird dicht gewalzt. Die Vorteile des Teerbetons sind, daß er sofort weitgehende Kompression zuläßt und damit auch sehr bald schwerem Verkehr gewachsen ist, ferner keine Oberflächenteerung benötigt und in seiner ganzen Stärke Verschleißdecke ist. Es gibt, nebenbei bemerkt, auch noch Teersanddecken mit Sand verschiedener Korngröße und -zusammensetzung.

Ebenso wie beim Asphalt gibt es auch beim Teer sogenannte Emulsionen. Das sind Gemische von Teer und Wasser, welche mit Hilfe gewisser Emulgatoren oder Stabilisatoren, wie Seifenlösungen, Harzseifen, proteinartigen Stoffen, tonigen Bestandteilen, sulfurierten Ölen usw. hergestellt werden. Meistens sind es „Teer-in-Wasser“-Emulsionen, d. h. kleinste Teertröpfchen schweben im Wasser; „Wasser-in-Teer“-Emulsionen werden weniger angewendet. Beim Asphalt hat sich für die wässrigen Emulsionen desselben der Name „Kaltasphalt“ eingebürgert. Es gibt auch „Kaltteere“¹⁾). Hier sind aber nicht Emulsionen aus Teer und Wasser gemeint, sondern der Kaltteer ist wieder eine andere Art von Straßenteer, meist Straßenteer I oder II (s. unten) mit etwas Lösungsmitteln wie Teerölen, Solventnaphtha und dergleichen versetzt; es sind dies sogenannte „gelfluante“ Teere. Einige wenige enthalten auch Alkohol und etwas Wasser. In diesem Fall muß ein Emulgierungsmittel in geringer Menge beigesetzt werden, um die Mischung des Teers mit Alkohol und Wasser zu ermöglichen. Diese Kalttere sind ein Mittelding zwischen

¹⁾ v. Skopnik, Asphalt u. Teer, Straßenbautechnik 30, 944 [1930].

Heißteeren und Emulsionen und sollen die Nachteile der beiden, nämlich heiße Verwendungsweise einerseits und größeren Wassergehalt andererseits, vermeiden. Sie haben auch den Vorteil, daß sie sich bei gewöhnlicher Temperatur oder bei höchstens 30—40° verarbeiten lassen. Diese Kaltteere scheinen den Teeremulsionen mit der Zeit ziemliche Konkurrenz zu machen. Über die Bewährung auf der Straße sind aber zur Zeit wegen der kurzen Verwendung noch wenig praktische Urteile da. In Amerika scheint man aber recht zufrieden damit, sie werden dort etwa schon seit 1915 und in den letzten Jahren in steigendem Maße verwendet. In Europa benützt man sie erst seit 1929 und 1930. Einige der bekanntesten Kaltteere sind: Irgakaltteer, Rudower Kaltteer, Conti- und Vialikaltteer. Sowohl auf der Avus wie auf dem Nürburgring sind ganze Strecken in Teerstraßen verschiedenster Ausführung angelegt, auf dem Nürburgring auch als reine Teeremulsionstrecken. Die Avus besteht zum größten Teil aus Teerstrecken. Neuerdings ist auch die große Autostraße Köln—Bonn nur in Teerstrecken ausgeführt worden. Es sei noch die Braunschweiger Versuchsstrecke erwähnt, ferner solche im Allgäu und in Unterfranken, welche sich bei verschiedenem Verkehr und unter verschiedenen klimatischen Bedingungen gut bewährt haben.

Zur Untersuchung und Begutachtung der Straßenteere gibt es englische, amerikanische, holländische usw., selbstverständlich auch deutsche Vorschriften, unter den letzten diejenigen der Stufa (Studiengesellschaft f. Automobilstraßenbau) des Deutschen Straßenbauverbandes, der Zentralstelle f. Asphalt- und Teeforschung in Berlin und die DIN-Normen. Seit einiger Zeit sind diese Vorschriften endlich alle einheitlich zusammengefaßt. Aber zu ihrer Anwendung gehört auch noch eine gewisse Vertrautheit mit dem Stoff Teer. Je größer diese ist, desto schwieriger und verantwortungsvoller wird dem Teergutachter seine Tätigkeit erscheinen.

Eine Straßenteeranalyse ist nicht eine Analyse im wörtlichen Sinne, also die qualitative und quantitative Ermittlung sämtlicher Bestandteile des Teers, sondern man versteht darunter die Durchführung vereinbarter Verfahren, wie sie die erwähnten Vorschriften angeben. Durch die festgelegten Untersuchungsverfahren soll die Brauchbarkeit für den Straßenbau erkannt werden.

Die heutigen Untersuchungsmethoden erforschen durchwegs noch solche Eigenschaften des Teers, die mit dessen straßenbaulichen Funktionen an sich wenig zu tun haben. Sie liefern also nicht direkte Wertmesser für die Güte des Teers als Baustoff; immerhin lassen sie aber indirekt in ihrem Gesamtergebnis einen Schluß auf die Brauchbarkeit des Teers zu. Man weiß nämlich aus Erfahrung, daß Teere, welche den vereinbarten Prüfungsvorschriften genügen, sich im allgemeinen auch praktisch bewährt haben. Das bedeutet aber noch nicht, daß nur solche Teere für den Straßenbau brauchbar sind, die den Vorschriften entsprechen bzw., daß alle Teere schlecht oder unbrauchbar wären, die den Vorschriften nicht gerade in allen Punkten genügen²⁾. Wir haben bei unseren Untersuchungen in der Bayerischen Landesgewerbeanstalt des öfteren Fälle, wo ein Straßenteer in dem einen oder anderen Punkt nicht vollständig die Vorschriften erfüllt oder nur ein wenig davon abweicht, und weisen in solchen Fällen den Straßenbauämtern und der Obersten Baubehörde gegenüber immer darauf hin, daß wir, schon wegen der noch nicht ganz eindeutig feststehenden Ansichten über die notwendigen Eigenschaften eines Straßenteeres, den Teer beim Vorliegen

²⁾ Vgl. Oberbach, Asphalt u. Teer, Straßenbautechnik 30, 1184 [1930].

einer kleinen Abweichung nicht als unbrauchbar bezeichnen wollen. Auch die Probenahme spielt ja dabei eine nicht unwesentliche Rolle, zumal sie nicht selten von nicht immer ganz sachverständigen Stellen erfolgt. Sie wird bei Fässern mit Stechhebern vorgenommen, bei Kesselwagen wird die Probe entnommen, wenn der Wagen zu einem Drittel geleert ist.

Trotzdem ist die Untersuchung der Teere unbedingt notwendig; denn ohne Prüfung der einzelnen Lieferungen würde die Gefahr bestehen, daß auch ganz ungeeignete Fabrikate auf den Markt kämen. Andererseits aber dürfen die Untersuchungszahlen von Laboratoriumsbefunden aus den schon erwähnten Gründen nicht zu wichtig genommen werden. Es werden ja auch immer wieder Abänderungsvorschläge der gewünschten Eigenschaften des Teeres gemacht, neue Gesichtspunkte tauchen auf, usw.

Es seien im folgenden die letzten, im Jahre 1932 von den oben erwähnten Verbänden aufgestellten und auch von der Obersten Bayrischen Baubehörde angenommenen Vorschriften³⁾ für die Beschaffenheit von Straßenteer angeführt:

	Teer		Anthracenölteer		
	T I	T II	60/40	65/35	70/30
			T T T		
Außere Beschaffenheit			ist anzugeben		
Viscosität: Straßenteer	bei 30°	bei 30°	bei 30°	bei 40°	bei 40°
Konsistometer in Sek.	10—17	20—100	20—70	15—40	40—80
Wasser, nicht mehr als Gew.-%	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
And. Destillate (Leichtöle) unter 170° nicht mehr als Gew.-%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Destillate zwischen 170° u. 270° (Mittelöle) innerhalb Gew.-%	9—17	8—16	1—10	1—8	1—6
Destillate zwischen 270° u. 300° (Schweröle) innerhalb Gew.-%	4—12	6—12	4—12	3—10	2—8
Anthracenöl (zur Ergänzung berechn.) Gew.-%	14—27	12—26	17—31	17—27	15—25
Pechrückstand m. Erweichungspunkt nach K.-S. zw. 60/75°, umgerechnet auf 67° Gew.-%	55—65	60—70	56—64	61—69	66—74
Phenole, nicht mehr als Vol.-%	3	3	3	2	2
Naphthalin, nicht mehr als Gew.-% (einschl. analyt. Fehlergrenze) .	4	4	3	3	2
Rohanthracen, nicht mehr als Gew.-% (einschl. analyt. Fehlergrenze) .	3	3,5	3	3,5	4
Freier Kohlenstoff, innerhalb Gew.-%	5—16	5—18	5—16	5—18	5—18
Spezifisches Gewicht bei 25°, nicht höher als .	1,22	1,24	1,22	1,24	1,25

T I = Straßenteer I, hauptsächlich für Oberflächenteerung.

T II = Straßenteer II, hauptsächlich für Innenteerung.

Anthracenölteer 60/40 besteht aus 60 Teilen Pech und 40 Teilen Teeröl, für Oberflächenteerung.

Anthracenölteer 65/35, 65 Teile Pech und 35 Teile Teeröl, für Innenteerung.

Anthracenöl 70/30, 70 Teile Pech und 30 Teile Teeröl, für Innenteerung.

Enthält ein Straßenteer auch noch Asphaltbitumen, z. B. der Anthracenölteer 60/40 mit 15% Asphaltbitumenzusatz, so ist dafür die Schreibweise: 60/40 TB 15.

²⁾ Deutscher Straßenbauverband: Vorschriften für die Beschaffenheit, Probenahme und Untersuchung von bituminösen Bindemitteln im Straßenbau (4. Ausgabe, Febr. 1932). Verlag Verkehrstechnik, Berlin.

Aus dem obigen Schema ist zunächst zu sehen, daß es ziemlich viele Straßenteersorten gibt. Und zwar steht Deutschland damit an der Spitze, besonders weil die aufgeführten Teere noch mit 5, 10, 15 und 20% Bitumen vermischt in den Handel kommen; im Ausland ist die Sortenzahl geringer. Früher gab es nur Straßenteer I für Oberflächenbehandlung und Straßenteer II für Innentränkung; später kamen dann noch die vier Sorten Anthracenölteer und Wetterteer hinzu, ferner die schon erwähnten Mischungen mit Bitumen.

*Mallison*⁴⁾ schlägt 4 Grundsorten für Oberflächennteerung und 3 Sorten für Innenteerung vor, ferner als Asphaltzusatz nur noch 15% und nur für Teer I und Anthracenölteer 60/40. Nach diesem Vorschlage würde sich folgendes Schema ergeben:

Oberflächenteere:

Straßenteer I	mit Visc. bei 30° .	10—17 s
Straßenteer I, mit 15% Bitumen,	" " "	30° . 30—40 s
Anthracenölteer 60/40	" " "	30° . 20—70 s
Anthracenölteer 60/40, mit 15% Bitumen	" " "	30° . 100 s

Innenteere:

Straßenteer II	mit Visc. bei 30° .	20—100 s
Anthracenölteer 65/35	" " "	40° . 15—40 s
Anthracenölteer 70/30	" " "	40° . 40—80 s

Wie aus der Vorschriftentabelle zu ersehen ist, ist bei der Untersuchung der Teere zunächst deren äußere Beschaffenheit anzugeben, d. h. festzustellen, ob der Teer glatt oder rauh, glänzend oder matt, gleichmäßig oder ungleichmäßig flüssig, weich, knetbar oder fest und spröde bei 20° ist; auch die Art des Geruches ist anzugeben.

Sehr wichtig ist die Viscositätsbestimmung. Wie sehr man noch vor ein paar Jahren von England in den Bestimmungsmethoden abhängig war, ist daraus zu ersehen, daß für die Viscositätsbestimmung das Viscosimeter von Hutchinson angewendet werden mußte. Dieses besteht lediglich aus einem 2 Liter fassenden Blechgefäß und einer vernickelten, mit 2 Marken versehenen Spindel. Zur Bestimmung der Zähflüssigkeit mit diesem Apparat wird einfach die Zeit gemessen, in welcher die Spindel von einer Marke bis zur anderen in dem Teer von genau vorgeschriebener Temperatur einsinkt. Seit etwa 2 Jahren benutzt man aber nur mehr das Straßenteerkonsistometer. Dieses ist eine Art Engler-Viscosimeter mit einer Ausflußdüse von 10 mm. Während man bei der Hutchinsonmethode 2 l Teer brauchte, sind hier nur etwa 125 cm³ nötig. Bei der Bestimmung wird die Zeit gemessen, in welcher 50 cm³ Teer von genau 30° oder 40° ausfließen. Man läßt Mineralöl in einen Meßzylinder fließen, um durch Verdrängung die Ausflußmenge genau einzustellen zu können. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Oberflächenteere (T I, Anthr.-Ölteer 60/40) eine wesentlich geringere Viscosität besitzen als die Innenteere. Der Ausfall der Destillation ist natürlich ein Hauptkriterium für die Qualität des Straßenteers. Sie erfolgt in Glaskolben von 500 cm³ Inhalt mit 250—300 cm³ Teer. Die Stellung des geeichten Thermometers, die Länge, die Weite und Neigung des Kühlrohrs sind genau vorgeschrieben. Die Destillation ist mit fächernder Flamme so zu leiten, daß 2 Tropfen in der Sekunde übergehen. Die einzelnen Fraktionen werden getrennt aufgefangen und gewogen. Der Wechsel der Vorlage erfolgt bei den vorgeschriebenen Temperaturgraden ohne Unterbrechung der Destillation.

⁴⁾ Asphalt u. Teer, Straßenbautechnik 31, 39 [1931].

Einzelne Fraktionen: Bis 170° Wasser und Leichtöle

von 170—270° (Mittelöle),
" 270—300° (Schweröle),
" 300—350° (Anthracenöle).

Der Wassergehalt darf bei keiner Teersorte über 0,5% gehen. Ist er höher, muß er mittels Xylodestillation (Erhitzen einer bestimmten Teermenge mit einer bestimmten Menge wassergesättigtem Xylo bis 180°) bestimmt werden. Ein zu großer Wassergehalt hat auch ein sehr lästiges Schäumen bei der Destillation zur Folge.

Auch der Leichtölgehalt ist überall mit 1% Höchstgehalt begrenzt.

Die Mittelöle sind natürlich in den dünnern Oberflächenteeren in größerer Menge vorhanden als in den dickeren Innenteeren.

Im Schwerölgehalt fällt der Unterschied zwischen den einzelnen Teersorten weniger ins Auge.

Besonders wichtig ist der Anthracenölgehalt. Diese Öle enthalten hauptsächlich die für Straßenbauzwecke nützlichen Bestandteile, welche mit der Zeit die Verharzung, Verklebung und Verfestigung der Teerdecke bewirken. Es sind dies besonders ungesättigte Verbindungen, wie z. B. Inden, Acenaphthen und andere. Der Gehalt an Anthracenöl liegt bei allen Teeren zwischen 14—31%.

Zurück bleibt dann das Pech. Manche Teere lassen sich schwer bis 350° destillieren, ohne daß schon Zersetzungerscheinungen auftreten; sobald dies der Fall ist, muß die Destillation abgebrochen werden. Das Pech soll einen Erweichungspunkt zwischen 60—75° nach Krämer-Sarnow besitzen (die Temperatur während der Bestimmung soll um 1° in der Minute steigen). Liegt er darüber oder darunter, muß der Teer beanstandet werden. Um ein einheitliches Vergleichsbild zu bekommen, wird das Pech auf den Erweichungspunkt von 67° umgerechnet, in der Weise, daß für je 1½%, um die der gefundene Erweichungspunkt über oder unter 67° liegt, 1% Pechgehalt zuzuzählen bzw. abzuziehen ist. In entsprechender Weise wird auch der tatsächliche Anthracenölgehalt umgerechnet. Je höher nämlich der Erweichungspunkt des Peches ist, desto mehr Anthracenöle hat man schon abdestilliert; es muß also die entsprechende Menge beim Anthracenöl abgezogen, beim Pechgehalt hinzugerechnet werden. Liegt der Erweichungspunkt unter 67°, ist umgekehrt zu verfahren⁵⁾. Der Pechrückstand ist mengenmäßig der Hauptbestandteil des Teeres.

Die Phenole oder sauren Öle werden aus dem Mittelöl durch Ausschütteln mit 10%iger Natronlauge in der Wärme abgeschieden und unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des Teers in Volumprozenten ausgedrückt. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß diese im Straßenbau nicht beliebten Bestandteile des Teers nicht über 2—3% betragen dürfen. Wegen kleiner Überschreitungen soll man den Teer nicht verwerfen. Nachdem die Phenole aus dem Mittelöl abgeschieden sind, wird das Naphthalin durch Abkühlen auf 15°, Abpressen, Trocknen auf Ton und Wiegen festgestellt; auch hier ist die Menge nach oben begrenzt.

Ganz ähnlich wie das Naphthalin aus dem Mittelöl, wird das Rohanthracen aus dem Anthracenöl abgeschieden: der Höchstgehalt ist auf 3—4% begrenzt.

Freier Kohlenstoff wird durch Extraktion von etwa 2 g Teer mit Kristallbenzol isoliert, dann auf gewogenem Filter mit Benzol gewaschen und wieder

⁵⁾ Vgl. Hoepfner u. Boy, Pechgehalt und Erweichungspunkt des Pechrückstandes, Asphalt u. Teer 30, 523 [1930].

gewogen. Schließlich wird noch das spezifische Gewicht des Teeres mit dem Pyknometer bei 25° ermittelt.

So weit die Analyse der bitumenfreien Teere. Vielfach werden aber im Straßenbau Teere mit Zusatz von Asphaltbitumen verwendet. Durch die Zumischung von Asphaltbitumen wird die Viscosität sehr erhöht. Der Umstand, daß von den Verbrauchern oft niedrige Schlußviscosität verlangt wird — der Teer fließt dann leichter aus den Fässern —, darf nicht dazu verleiten, wesentlich dünnere Teere zu nehmen und mit Asphalt zu mischen. Ein Teer unter der Viscosität des Straßenteers I ist nämlich kein typgemäßiger Straßenteer mehr. Die Herstellung der Bitumenteere geschieht gewöhnlich dadurch, daß der Teer auf etwa 120°, das Bitumen auf 180° erhitzt und dann beide gemischt werden. Man geht nicht über 20% Bitumenzusatz hinaus, da die Mischung dann erfahrungsgemäß unhomogen und griesig wird⁶⁾. Es eignen sich nicht alle Asphaltbitumina als Zusatz zum Teer, in der Hauptsache werden mexikanische Erdölasphalte, wie Mexphalt und Spramex benutzt.

In längeren Ausführungen zeigt *H. Klinkmann*⁷⁾, welche Veränderungen Straßenteer durch Zusatz von steigenden Mengen Bitumen, namentlich Spramex, in physikalischer Hinsicht erfährt. Es sind auch Bestrebungen vorhanden, den Bitumenzusatz ganz wegzulassen. Viscosität, Pechgehalt und der freie Kohlenstoff dürfen die für die reinen Teere vorgeschriebenen Höchstgrenzen überschreiten, die übrigen Bestandteile und das spezifische Gewicht aber nicht. Selbstverständlich darf bei Bitumenteeren die Errechnung des Pech- und Anthracenölgehaltes nicht in der oben erwähnten Weise stattfinden, da ja ein zu hoher oder zu niedriger Schmelzpunkt des Peches auch von dem zugesetzten Bitumen herrühren kann. Bestimmung des Bitumengehaltes erfolgt nach *Marcusson*⁸⁾ dadurch, daß aus einer kleinen Menge Teer der freie Kohlenstoff durch erschöpfende Extraktion mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff entfernt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand unter innigem Umrühren im kochenden Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure sulfuriert wird. Dabei gehen die Teerbestandteile in Sulfoverbindungen über, der Asphalt bleibt zurück, wird fein zerdrückt, gewaschen und auf gewogenem Filter gewogen. Hierbei ist eine Fehlergrenze nach unten von minus 2% und nach oben von plus 5% festgesetzt. Diese Methode wurde vielfach angefochten, da sie bei gewissen Asphaltarten schlechte bis unbrauchbare Werte ergab. Eine bessere Methode ist aber bis jetzt noch nicht gefunden, bei den in den meisten Fällen gebräuchlichen Zusätzen von mexikanischen Asphalten hat sie sich aber ganz gut bewährt⁹⁾. Die tatsächliche Beimengung von Asphaltbitumen könnte nur genau festgestellt werden, wenn der reine Straßenteer und das Zusatzbitumen dem Analytiker zur Verfügung stehen und Mischungen daraus untersucht werden. Es läßt sich dann ein Faktor bestimmen, der bei Verwendung dieses Bitumens den gefundenen Werten zugezählt oder von ihnen abgezogen werden muß. Selten wird noch verlangt, daß das Bitumen selbst noch weiter untersucht wird auf Tropfpunkt, Brechpunkt, Penetration, Duktilität usw. Dies geschieht nach den Vorschriften für Untersuchungen von Asphaltbitumen.

6) *F. Macht*, Inhomogenitätserscheinungen bei Mischungen von Teer und Erdölaspalt, Asphalt u. Teer 31, 325, 352, 417 u. 435 [1931]; ferner *Mallison u. v. Skopnik*, Asphalt u. Teer. Straßenbautechnik 32, 375, 514 [1932].

7) Asphalt u. Teer 31, 704 ff. [1931].

8) Die natürl. u. künstl. Asphalte 1921, S. 91 u. 106.

9) Vgl. auch *Mallison*, Asphalt u. Teer 31, 598 [1931].

Verhältnismäßig häufig sind auch Wetterteere zu untersuchen. Das für diese Teersorte typische Fabrikat der Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse, Essen, ist ja bekannt. Der Wetterteer ist bei gewöhnlicher Temperatur eine halbfeste Masse und, da er im flüssigen Zustand auf die Straße gebracht, schon bei verhältnismäßig hoher Temperatur wieder fest wird, gegen Feuchtigkeit unempfindlich. Der Straßenbauer ist also bei seiner Verwendung unabhängiger von den Einflüssen der Witterung. Die Untersuchung dieser Teersorte ist ähnlich wie die der anderen Straßenteere. Die Eigenschaften des Wetterteeres sollen folgende sein:

Spezifisches Gewicht bei 25°: nicht höher als 1,24.

Wasser: nicht mehr als 0,5%.

Tropfpunkt: über 30°.

Erstarrungspunkt: unter -25°.

Siedeverlauf bis 270°: nicht mehr als 1% Destillat.

Siedeverlauf bis 300°: nicht mehr als 5% Destillat.

Saure Öle: keine.

Naphthalin: frei.

Freier Kohlenstoff: nicht mehr als 18%.

Anthracenöl: 25-30 Gew.-%.

Rohanthracen: nicht mehr als 4%.

Es fehlen diesem Teer also die Leichtöle, Mittelöle, die Phenole und das Naphthalin vollkommen. Auch der Tropf- und Erstarrungspunkt ist festzustellen; die Werte dafür sollen möglichst weit auseinandergerückt sein. Besonders typisch für den Wetterteer ist seine steile Viscositätskurve. Er ist noch bei 50° sehr dickflüssig, bei 100° erreicht er beinahe die Viscosität der anderen Teersorten, und bei 125° hat er die gleichen Werte wie diese, läßt sich also bei dieser Temperatur genau so verarbeiten. Die Steigerung der Viscosität ist nicht durch erhöhten Pechgehalt erzielt, sondern durch chemische Vorbehandlung. Es wird nämlich eine gewisse Polymerisation der ungesättigten Verbindungen des Anthracenöls, die sonst erst auf der Straße eintritt, schon vorher künstlich durchgeführt. Der Pechgehalt des Wetterteers beträgt etwa 60%.

Auf Teere mit besonderen, meist geheim gehaltenen Veredelungszusätzen, wie Irgateer, sei nur noch hingewiesen¹⁰⁾.

Auch für Kaltteere sind seit einem Jahre Untersuchungsvorschriften herausgegeben worden¹¹⁾. Die Untersuchung wird ähnlich wie bei den Heißteeren ausgeführt, nur wird auch ein mikroskopisches Bild verlangt. Ferner sind der Flammpunkt, die Spritzbarkeit und Streichbarkeit festzustellen und gewisse Bewährungsproben vorzunehmen, wie die Klebeprobe, Wasserverlagerung und Gewichtsverlust nach Lagerung bei gewöhnlicher Temperatur und bei 50°. Zu erwähnen ist noch, daß für die Viscosität — diese ist geringer als bei Heißteeren — und für den Gehalt an Leicht-, Mittel-, Schwer- und Anthracenöl, an Naphthalin und Anthracen die Ermittlung feststehender Zahlenwerte noch nicht abgeschlossen ist. Man richtet sich bis jetzt nach den Vorschlägen des Deutschen Straßenbauverbandes. Auch die Kaltteere können mit Bitumen vermischt werden.

Der freie Kohlenstoff besteht nicht aus reinem Kohlenstoff; Analysen haben etwa 88-90% Kohlenstoff, ferner noch Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, außerdem anorganische Bestandteile ergeben. *Nellensteijn*¹²⁾ (Delft) führte die sogenannte Mikronenzählung im Teer ein, d. i. die Zählung der frei

10) *Höpfner*, Asphalt u. Teer, Straßenbautechnik 32, 453 [1932].

11) Deutscher Straßenbauverband, Vorschriften für die Beschaffenheit von Kaltteeren (4. Ausgabe, Febr. 1932), S. 16.

12) Diese Ztschr. 43, 402 [1930]; Asphalt u. Teer, Straßenbautechnik 29, 504 [1929].

schwebenden festen Teilchen, die man gewöhnlich als freien Kohlenstoff bezeichnet. Eine Lösung von Steinkohlenteer bzw. von Straßenteer in geeigneten Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Chinolin, Furfurol) zeigt unter dem Mikroskop zahlreiche gröbere und feinere Partikelchen. Filtriert man durch ein bestimmtes Filter, dann erhält man im Filtrat ein mikroskopisches Bild, das für verschiedene Teere im Verein mit Herkunft, Herstellungsweise, Temperatur bei der Vergasung und Verkokung sehr verschieden sein kann. Manchmal zeigt sich dabei ein sehr lebhaftes Bild mit zahlreichen stark beweglichen Mikronen, ein andermal wieder sind nur sehr wenige Mikronen oder Klümpchen zu sehen, gebildet von aneinanderhaftenden Primärteilchen. Diese Besonderheiten sollen wichtige Anhaltspunkte für die Beurteilung der Teere hinsichtlich Bindekraft geben. So sollen zahlreiche bewegliche Mikronen auf hohe Bindekraft hindeuten.

Die mikroskopische Prüfung wird in folgender Weise ausgeführt: 0,2—0,3 g Teer werden zu einer einvolumenprozentigen Lösung in Nitrobenzol gelöst. Dann wird nach Erwärmen und Abkühlen durch ein bestimmtes Filter filtriert; man bringt dann von dem Filtrat ein Tröpfchen auf einen Objekträger mit eingeschliffener Teilung und mikroskopiert mit 400facher Vergrößerung. Durch das bekannte Auszählen einiger Quadrate wird die Mikronenzahl bestimmt und mit einem Faktor die Zahl der Mikronen pro Kubikmillimeter festgestellt. Teere verschiedener Herkunft zeigen Mikronenzahlen von 0—60 Millionen. In Holland wird für Straßenteere eine Mindestzahl von 10 Millionen pro Kubikmillimeter verlangt. Bei Anwendung anderer Lösungsmittel ist aber die Mikronenzahl wieder eine andere. Durch das Lösen des Teers in verschiedenen Lösungsmitteln findet nämlich ein Ausflocken von sogenanntem freiem Kohlenstoff statt, die je nach dem Lösungsmittel verschieden ist. Nitrobenzol hat den Vorteil, daß es leicht in reiner Form erhältlich ist, eine genügende Oberflächenspannung besitzt und ein spezifisches Gewicht hat, das ungefähr dem des Teers entspricht.

Von *Mallison* werden die Angaben *Nellensteyns*, daß die Straßenteere um so besser seien, je mehr Mikronen sie besitzen, bestritten¹⁴⁾. Es wurden in Deutschland viele gute Straßenteere untersucht, mit welchen in verschiedenen Teilen des Reiches unter verschiedenen klimatischen Bedingungen vorzügliche Teerstraßen erhalten wurden, und doch blieb die Mikronenzahl dieser Teere weit unter 10 Millionen. Außerdem bemängelt *Mallison* die Methode selbst. So ist schon die Art der Filtration von Einfluß, selbst wenn man immer das gleiche Filterpapier nimmt, da beim Beginn der Filtration weniger Mikronen adsorbiert werden als später. Je mehr die Filtration fortschreitet, desto weniger Mikronen werden durchgelassen. Außerdem ist es nicht gleichgültig, welche Zeit nach der Filtration der nitrobenzolischen Flüssigkeit bis zum Augenblick der Zählung verfließt. Die Mikronenzahl bleibt nicht konstant. Zum Beispiel hat *Mallison* sofort nach der Filtration 5 Millionen, nach einer halben Stunde 7 Millionen, nach einer Stunde 8 Millionen, nach zwei Stunden 7 Millionen, nach vier Stunden 6 Millionen festgestellt. Eine Erklärung für diese Zahlen ist vielleicht die Annahme, daß im mikroskopischen Bild zunächst nur die größeren Mikronen zu sehen sind, beim Stehenlassen schließen sich vielleicht manche kleinere, bisher unsichtbare Teilchen zusammen, so daß mikroskopisch sichtbare Teilchen entstehen. Die sogenannte Mikronenzahl erhöht sich also. Überläßt man die Flüssigkeit dann weiter der Ruhe, so schließen sich kleine neu gebildete Mikronen an vorhandene größere an, und die Gesamtzahl wird dadurch wieder geringer. Auch das

Zählen der Mikronen selbst ist vorläufig noch eine zu subjektive Methode.

Spilker beanstandet die *Nellensteynsche* Theorie der Bedeutung der Mikronenzahl im Straßenteer als viel zu wenig exakt¹⁴⁾, da bei ein und demselben Teer durch verschiedene Analytiker immer sehr verschiedene Zahlen herauskommen. So kamen nach *Spilker* z. B. bei einem Teer Unterschiede von 4—35 Millionen vor. Wie wir gesehen haben, spielt auch die Zeit, nach welcher die Mikronen gezählt werden, eine große Rolle. *Nellensteyn* gibt an, es soll nach 1—2 min gezählt werden; nach *Spilker* ist aber schon nach 1—2 min ein großer Unterschied im Ergebnis festzustellen. Selbst wenn man immer ein und dieselbe Filtersorte benutzt, so ist doch die Porenweite nicht immer die gleiche; sie ist z. B. bei feuchtem Wetter anders als bei trockenem Wetter. Noch bedenklicher als die Ungenauigkeiten in der Methode sind nach *Spilker* die von *Nellensteyn* gezogenen Schlußfolgerungen.

*Nellensteyn*¹⁵⁾ erklärt, Stein Kohle teere seien kolloide Gebilde, die aus Ultramikronen, Schutzkörpern und einem öligen Medium bestehen. Die Ultramikronen seien ausschließlich elementarer Kohlenstoff. Die Kohlenstoffteilchen adsorbieren die Schutzkörper und bilden die Mizellen, die im öligen Medium gelöst sind. Diese Mizellen wären also Ultramikronen und Mikronen plus adsorbierten Schutzkörpern. *Spilker*¹⁶⁾ sagt weiter, warum soll gerade die Zahl derjenigen Mikronen, die durch ein bestimmtes Filter gehen, aber noch nicht so klein sind, daß sie unter dem Mikroskop nicht mehr zu sehen sind, für die Eignung des Teers zum Straßenbau entscheidend sein, bzw. warum kann man bestimmte Schlüsse daraus auf die Ultramikronen ziehen, die nach *Nellensteyn* die Eignung des Teers ganz besonders beeinflussen sollen. Für die Anwesenheit von Schutzkörpern gibt *Nellensteyn* keine Beweise. Man nimmt sonst allgemein an, daß die feinen schwarzen Teilchen ohne weiteres im dicklichen, öligen Lösungsmittel schwaben. Dann führt *Spilker* noch praktische Beispiele an, nach welchen sich Teer mit kleiner Mikronenzahl sehr gut im Straßenbau bewährt hat und umgekehrt. *Spilker* kommt also zu einer vollständigen Ablehnung der Mikronenzahltheorie.

In Deutschland wird die Mikronenzählung noch nicht ausgeführt, da sie noch nicht vorgeschrieben ist, und, wie aus dem oben Erwähnten zu ersehen ist, gewichtige Gegner hat. Trotzdem glaube ich, daß das letzte Wort darüber noch nicht gesprochen ist. Der Teer ist nun einmal sehr wahrscheinlich ein kolloides Gebilde, bei welchem die Teeröle das Dispersionsmittel, der freie Kohlenstoff oder das, was man damit bezeichnet, die disperse Phase darstellen, und es ist vielleicht doch nicht unwahrscheinlich, daß die Qualität und Quantität der dispersen Phase für die Eignung als Straßenteer eine Rolle spielen. Auch nach *Mallison* gibt der freie Kohlenstoff dem Teer erst einen Halt und eine gewisse Bindefähigkeit. Zunächst dürfte hier das Wichtigste sein, wirklich exakte Bestimmungsmethoden auszuarbeiten.

Seit einiger Zeit sind auch Bestrebungen im Gange, um die Bewährung des Teers in fertigen Straßendecken nach gewissen Zeiträumen festzustellen. Der Teer aus den Straßendecken wird dabei ausschließlich durch Extraktion mit Benzol, Chloroform oder am besten mit Schwefelkohlenstoff zurückgewonnen. Es ist klar, daß dabei schon deshalb nicht das ursprüngliche Produkt erhalten wird, weil der sogenannte freie

¹⁴⁾ Asphalt u. Teer, Straßenbautechnik 31, 957 [1931].

¹⁵⁾ Ebenda 29, 504 [1929].

¹⁶⁾ Ebenda 31, 959 [1931].

Kohlenstoff beim Extrahieren zurückbleibt. Auch sonst haben sicher Veränderungen des Teers stattgefunden (Oxydation und Polymerisation von ungesättigten Verbindungen, namentlich des Anthracenöls, ferner der Phenole), Veränderungen, die noch einer richtigen und begründeten Beurteilung harren¹⁷⁾.

Zum Schluß seien noch die Straßenteeremulsionen und die Untersuchung derselben erwähnt. Bekannte Teeremulsionen sind Magnon XT (Rütgerswerke), Kiton (Raschig), Vialit (Vialitwerke), Jrga (Gesellschaft für Teerverwertung), Teeramuls, Arcite und andere. Die beiden letzteren Fabrikate sind Wasser-in-Teer-Emulsionen, Arcite ist ein französisches Fabrikat. Die Straßenteeremulsionen, die den besonderen Vorteil haben, daß sie sich kalt verarbeiten lassen, stellen leicht- bis mittelflüssige, homogene, braune bis schwarzbraune teerähnliche Massen dar. Beim längeren Stehen erfolgt in manchen Fällen Absetzen der Teerbestandteile. Durch kurzes Rühren muß also das Material leicht wieder zu homogenisieren sein. Emulsionen, welche mit der Zeit festen oder klumpigen Bodensatz bilden, der sich auch durch längeres Rühren und Schütteln mit den überstehenden wässerigen Anteilen nicht mehr zu einer völlig gleichmäßigen Flüssigkeit vermischen läßt, sind nicht brauchbar. Seit neuerer Zeit ist die Siebprobe eingeführt, d. h. auf ein großes Sieb von 900 Maschen pro Quadratzentimeter und 0,2 mm lichter Maschenweite gebracht, darf nicht mehr als 0,5% Rückstand verbleiben. Ein mikroskopisches Bild von 500facher Vergrößerung zeigt, ob Teer-in-Wasser- oder Wasser-in-Teer-Emulsion vorliegt. Der Wassergehalt einer Emulsion soll höchstens 50% betragen und wird mit Hilfe des schon erwähnten Xylolverfahrens bestimmt. Der Gehalt an Trockensubstanz, d. h. Teer plus etwa vorhandenem Asphaltbitumen abzüglich Asche, muß mindestens 50% betragen. Der Aschengehalt, der wie üblich bestimmt wird, ist meist sehr gering und röhrt teilweise vom Emulgator her. Der zugrunde liegende Teer muß ein an sich brauchbarer Straßenteer sein und den diesbezüglichen Vorschriften entsprechen; er darf auch noch bis zu 20% Asphaltbitumen enthalten, muß dann aber als bitumenhaltiger Teer bzw. als bitumenhaltige Teeremulsion deklariert sein. Nach den neuesten Vorschriften soll der Straßenteer aus der Emulsion durch Abdestillieren des Wassers gewonnen werden. Nach meinen Erfahrungen geht jedoch die Teerabscheidung auf diese Weise in den meisten Fällen nicht glatt vonstatten, selbst bei Anwendung eines Ölbades nicht. Auch wird der Teer dabei durch das Erhitzen in seinen Eigenschaften verändert. Auch die Abscheidung des Teers mit Elektrolyten, ferner mit Alkohol¹⁸⁾ ist nicht zu empfehlen. Die Methode von Weber¹⁹⁾ hat gewisse Vorteile, besonders hinsichtlich Isolierung des Emulgators, läßt aber den freien Kohlenstoff zurück, so daß ein Teer erhalten wird, der dem ursprünglich verwendeten nicht entspricht. Die brauchbarsten Resultate ergibt wohl noch die Tontellermethode von Lange²⁰⁾. Die Bestimmung des etwa im Teer enthaltenen Asphaltbitumens geschieht nach der schon bei

¹⁷⁾ Mallison u. Stufo, Asphalt u. Teer, Straßenbautechnik 31, 1193 [1930]; Richtlinien für die Probenahme und Untersuchung von Teerdecken und Teermineralgemischen vor und nach dem Einbau, Asphalt u. Teer 31, 61 [1931]; ferner Moll, ebenda 32, 896 [1932]; 33, 8 [1933].

¹⁸⁾ Marcusson, Mitteilung der deutschen Materialprüfungsanstalten, Sonderheft VI [1929], u. Asphalt u. Teer 29, 510 [1929].

¹⁹⁾ Asphalt u. Teer 29, 843, 871 [1929].

²⁰⁾ Asphalt u. Teer 28, 677 ff. [1928], und Wagner, ebenda 32, 559 [1932].

der Untersuchung der Heißteere erwähnten Art und Weise. Außer der Zusammensetzung sind für die Teeremulsionen auch noch gewisse Bewährungsproben vorgeschrieben. So müssen sie vor allem eine gewisse Lagerbeständigkeit aufweisen. Ferner ist eine Frostbeständigkeit bei -8° gefordert, d. h. eine Stunde bei dieser Temperatur belassen, soll nach dem langsamen Wiederaufstauen die Emulsion wieder ganz homogen, also nicht grieselig sein und keine Klümpchen enthalten. Auch die Gieß- und Spritzbarkeit muß die gleiche sein wie vor dem Gefrieren.

Gefordert wird bei den Emulsionen ferner die Klebeprobe. Trockner Basaltsplitt von einer gewissen Körnung wird in einer Porzellanschale mit Emulsion bis zur gleichmäßigen Umhüllung vorsichtig vermischt. Der mit dem Bindemittel umhüllte Splitt soll nach höchstens 10 Stunden eine zusammenhängende Masse bilden, d. h. beim Senkrechstellen der Schale dürfen keine umhüllten Splitteilchen herausfallen.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Zerfallbarkeit oder Brechbarkeit auf Gestein²¹⁾. Mit Gestein zusammengebracht, „bricht“ oder zerfällt nämlich die Emulsion, d. h. der Teer scheidet sich als feine Haut auf dem Gestein ab, und das Wasser mit dem gelösten Emulgator wird teils in die Poren des Gesteins aufgesogen oder es fließt ab. Die Adhäsion des Bindemittels an das Gestein ist also größer als die Emulgierkraft. Es ist klar, daß diese Brechung für die praktische Verwendung innerhalb möglichst kurzer Zeit eintreten muß. Bei Verwendung fester Emulgatoren, wie Ton, Ruß und dergleichen, erfolgt die Brechung nicht gleich bei der Berührung mit dem Gestein, sondern erst nach dem vollständigen Verdunsten des Wassers. Zur Ausführung der Brechprobe hängt man einen Basaltwürfel eine Minute lang in die Emulsion und läßt ihn dann abtropfen und trocknen. Nach einer Stunde in destilliertes Wasser gebracht und darin eine Minute hin- und herbewegt, darf der umhüllte Basaltstein keinen Teer an das Wasser abgeben. Ein zweiter auf die gleiche Weise umhüllter Basaltstein wird 24 Stunden an der Luft trocknen gelassen und darf dann während 24stündiger Lagerung in Wasser dasselbe nicht trüben, also nichts von seiner Teerhaut abgeben. In keinem Falle darf also eine Reemulgierung, d. h. eine Bräunung des Wassers eintreten. In manchen Fällen wird auch noch die Brechbarkeit auf trockenem und feuchtem Sand von bestimmter Korngröße geprüft.

Anlässlich eines Preisauftreibens der Auskunfts- und Beratungsstelle für Teerstraßenbau, Essen, zur Erlangung mustergültiger Straßenteer-Emulsionen für den Straßenbau²²⁾, wobei der Verfasser Mitglied des Preisgerichts war, wurde in der Bayerischen Landesgewerbeanstalt und in den Technischen Hochschulen Darmstadt und Dresden eine Reihe von Teeremulsionen nach den obigen Gesichtspunkten untersucht und praktisch in Sachsen und Westfalen auf Straßen mit verschiedenartigem Verkehr erprobt, wobei festgestellt wurde, daß diejenigen Emulsionen, welche die physikalisch-

²¹⁾ Vgl. Weber u. Bechler, Über den Zerfall der bituminösen Straßenbauemulsionen durch Berührung mit dem Gestein, Asphalt u. Teer 32, 45 ff. [1932]. — Es wird eine neue Arbeitsmethode mitgeteilt, welche gestattet, die Beziehungen zwischen Emulsion und Gestein auf der Grundlage einer quantitativ analytischen Bestimmung des unter bestimmten Versuchsbedingungen auf dem Mineral abgeschiedenen Bitumens messend zu verfolgen und nach den verschiedensten Richtungen hin zu erforschen.

²²⁾ Asphalt u. Teer 30, 881 [1930].

chemischen Anforderungen am besten erfüllten, sich tatsächlich auch praktisch am besten bewährt haben²³⁾.

Es ist im vorstehenden versucht worden, einen Überblick über die chemisch-physikalischen Eigenschaften und Besonderheiten sowie über die Untersuchung der verschiedenen Straßenteere und Straßenteeremulsionen zu geben. Wie schon die Themen: freier Kohlenstoff, Asphalt-Bitumen-Bestimmung im Teer, Abscheidung der ursprünglichen Straßenteere aus Emulsionen, Untersuchung von fertigen Straßenteerdecken, richtige und rechtzeitige Brechung von Emulsionen auf Gestein und Sand, Kaltteerprüfung usw. gezeigt haben, sind auf dem

²³⁾ Wagner, Mitteilungen der Auskunfts- und Beratungsstelle für Teerstraßenbau, Essen 1931, Nr. 11, und Mitteilungen der Bayerischen Landesgewerbeanstalt 1931, Nr. 10.

Gebiet der Chemie und Physik des Straßenteers noch manche Rätsel zu lösen, und es ist noch manche wissenschaftliche Kleinarbeit zu leisten. Bei den bekannten Vorzügen der Teerstraßen, nämlich der Rauigkeit und Griffigkeit auch im nassen Zustande, der Staubfreiheit, der Billigkeit der Herstellung, der guten Haltbarkeit und der einfachen Art und Weise der Ausbesserung bin ich überzeugt davon, daß die Verwendung des Teers für Straßenbauzwecke noch sehr zunehmen wird — man beachte nur die entsprechenden Verhältnisse im Auslande, namentlich in England und Amerika —, sobald nur überhaupt bei Staat und Gemeinden wieder mehr Geld dafür vorhanden ist. Schließlich ist auch für die deutsche Wirtschaft der Mehrverbrauch von Straßenteer, der ein rein deutsches Fabrikationsprodukt darstellt, von großer Wichtigkeit.

[A. 21.]

Über die Beeinflussung der Brechung von Flüssigkeitsgemischen durch geringe Säuremengen.

Von Dr. T. TOMONARI,

Aus dem Forschungslaboratorium der Kurashiki Kenshoku K. K. (Japan)*.

(Eingeg. am 8. März 1933.)

I. Einleitung. In vorangehenden Untersuchungen¹⁾ ist festgestellt worden, daß bei der Nitrierung von Cellulose mit den üblichen Nitriergemischen neben dem Nitroester der Cellulose eine Substanz gebildet wird, die eine wesentliche Ursache für die Instabilität der primär erhaltenen Nitrofaser ist, und die bei den Stabilisierungsvorgängen in die Stabilisierflüssigkeit abgeführt wird. Eine charakteristische Eigenschaft dieser Substanz ist ihre große Beeinflussung des Brechungsindex von Gemischen organischer Flüssigkeiten, im besonderen von Gemischen aus Ketonen und Alkoholen. Die Substanz enthält Stickstoff, Schwefel und Aschenbestandteile. Die Aschenbestandteile sind für das Wesen der Brechungsbeeinflussung nicht maßgebend, da die Substanz nach dem Entaschen durch Fraktionierung aus Alkohol mit Äther keine Änderung der Brechungsbeeinflussung zeigt²⁾.

Um festzustellen, ob die in Frage stehende Brechungsbeeinflussung eine spezifische Wirkung der die Instabilität hervorrufenden Fasersubstanz ist, oder ob eine Erscheinung allgemeinerer Natur vorliegt, wurde der Einfluß von Säuren und Salzen auf das Brechungsvermögen von Methanol-Aceton und Methanol-Cyclohexanon in enger Anlehnung an die frühere Versuchsführung untersucht.

II. Die Beeinflussung des Brechungsvermögens von Aceton-Methanol und Cyclohexanon-Methanol durch geringe Mengen von Säuren. Versetzt man Mischungen von Aceton-Methanol bzw. Cyclohexanon-Methanol mit steigenden Mengen Salpetersäure, so ergibt sich eine Änderung des Brechungsindexunterschiedes (Δn) Lösung — n_D Lösungsmittel) gemäß Abb. 1 a und 1 b (vgl. dazu auch Tabelle 1). Ähnlich wie bei der Fremdsubstanz aus instabiler Nitrocellulose zeigt sich zunächst bei sehr niedrigen HNO_3 -Konzentrationen ein Anstieg von Δn , der der Konzentration der zugesetzten Säure proportional ist. Dabei hängt Δn noch von dem Mischungsverhältnis Methanol-Keton ab.

Für alle Mischungsverhältnisse von Aceton-Methanol zeigt die Kurve bei $0,27 \cdot 10^{-3} \text{ g } HNO_3/100 \text{ g Lösung}$ einen

Knick (vgl. Abb. 1 a), von dem an die Kurve nur noch sehr schwach ansteigt (vgl. Abb. 1 b). Ein völlig analoges

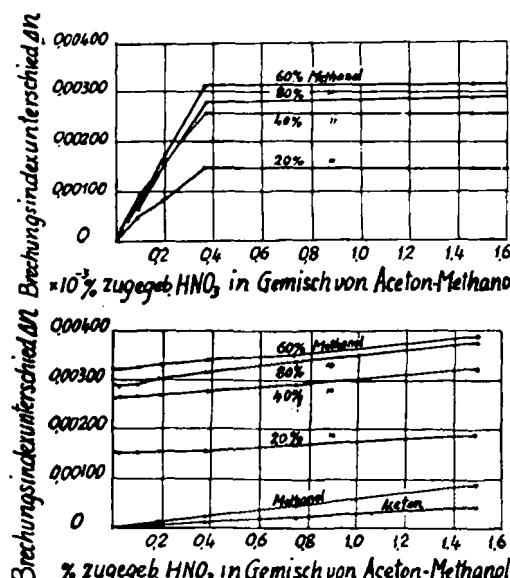


Abb. 1 a und 1 b. Abhängigkeit von Δn bei Aceton-Methanol-Gemischen von der Menge zugegebener HNO_3 .

Verhalten zeigen HCl , H_2SO_4 und Essigsäure (vgl. Abb. 2). Dabei unterscheidet sich Essigsäure von den starken Mineralsäuren einerseits dadurch, daß die Knickpunktkonzentration wesentlich höher ist und andererseits durch die Geschwindigkeit der Einstellung des Endwertes für n_D Lösung bzw. Δn . Während bei den starken Mineral-

Tabelle 1.
Beeinflussung der Brechungsindices (Δn) von Gemischen aus Aceton-Methanol durch Zusatz von Salpetersäure ($d = 1,52$).

% zugegeb. HNO_3	Aceton $n = 1.3591$	20% Methanol 1.36460	40% Methanol 1.34922	60% Methanol 1.34817	80% Methanol 1.33840	Methanol 1.32921
0.00002	—	+0.00015	+0.00020	+0.00017	+0.00018	—
0.00005	—	24	46	40	36	—
0.00009	—	49	88	75	70	—
0.00018	—	74	154	158	145	—
0.00037	—	150	261	314	279	—
0.00146	—	145	257	317	291	—
0.00386	—	154	263	319	287	—
0.0234	—	150	267	317	281	—
0.0938	—	151	265	324	288	—
0.1875	—	153	267	328	304	+0.00012
0.375	+0.0012	152	273	336	313	22
0.75	22	167	287	348	334	45
1.5	45	191	323	387	378	87

* Die Arbeit wurde im Anschluß an die im Laboratorium von Prof. Kurt Hess, Berlin-Dahlem, begonnenen Untersuchungen über die Stabilisierung von Nitro-Cellulosen ausgeführt.

¹⁾ T. Tomonari, C. Trogus u. K. Hess, Angew. Chem. 45, 99, 126 [1932].

²⁾ K. Hess, C. Trogus u. K. Dziengel, LIEBIGS Ann. 501, 76 [1933].