

## Die „Brechbarkeit“ von Bitumenemulsionen und ihre Beeinflussung.

Von Prof. Dr. G. KEPPELER, Dr.-Ing. P. BLANKENSTEIN und Dr.-Ing. H. BORCHERS. (Eingeg. 27. Januar 1934.)  
Mitteilung aus dem Technisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover.

Trotz zahlreicher namentlich in den beiden letzten Jahren erschienener Abhandlungen (1—14) über die im neuern Straßenbau vielfach verwendeten und meist als „Kaltasphalt“ bezeichneten Bitumenemulsionen bleibt doch unsere Kenntnis vom Wesen und der Wirkung derselben Emulsionen in vielen Punkten ungenügend.

In einigen Veröffentlichungen werden Anschaulungen vertreten, die in unseren Versuchsergebnissen keine Bestätigung finden. Eine weitere Klärung dieser Fragen erscheint deshalb sehr notwendig, und wir teilen zu diesem Zwecke aus umfassenden Studien die Untersuchungsergebnisse mit, die sich auf die Wechselwirkung zwischen Gestein und Bitumenemulsion beziehen.

### Der Begriff „Brechbarkeit“.

Da der Grad der Neigung einer gegebenen Emulsion, auf einem Gestein Asphalt auszuscheiden, für diese Emulsion typisch und von praktischer Bedeutung ist, ist es wünschenswert, diese Eigenschaft mit einem kurzen kennzeichnenden Ausdruck zu benennen. Die Ausscheidung der Bitumenhaut kommt bekanntlich durch eine Wechselwirkung zwischen Gesteinoberfläche und Emulsion zu stande. Dies erschwert die Wahl einer Bezeichnung, die zutreffend das Zusammenwirken von Stein und Emulsion ausdrückt. Will man davon absehen, immer an die Wirkung der Gesteinoberfläche zu erinnern, so sollte doch zum Ausdruck kommen, daß die zu bezeichnende Erscheinung für die Emulsion ein passives Geschehen enthält.

Der Ausdruck „Zerfallswert“ (2) weist zu sehr auf eine aktive Eigenschaft hin. Deshalb und weil im einzelnen die Ausführung der Bestimmungen etwas anderes als von *Weber* und *Bechler* (2) vorgenommen wurde, benutzen wir nicht den Ausdruck Zerfallswert, sondern nennen die Stärke, mit der eine gegebene Emulsion der Wirkung eines Vergleichsgesteines unterliegt, die Brechbarkeit. Den Ausdruck „Affinitätsindex“ (4) möchten wir vermieden wissen, da die Affinität im Sinne des Chemikers mit den in Frage kommenden Vorgängen kaum etwas zu tun hat. Bei der Bestimmung des Grades der Brechbarkeit schließen wir uns im wesentlichen der Arbeitsweise von *Weber* und *Bechler* (2) an, indem wir Gestein von definiertem Korn mit einem Überschuß der Emulsion in Berührung bringen. Da aber für eine gewisse Gewichtsmenge die Oberfläche bei feinerem Korn sicherer reproduzierbar ist, wählen wir das Korn, das zwischen den Sieben von 0,6 und 1,2 mm Maschenweite (Normensieb 5 und 11) bleibt. Bei der Herstellung eines solchen Kornes entsteht sehr viel Staub, der auf den Körnern hängen bleibt. Infolgedessen muß es durch Schütteln mit destilliertem Wasser solange gewaschen werden, bis das überstehende Wasser klar bleibt. Dann wird es bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Da bei jedem Gestein, selbst aus demselben Bruch, von Stelle zu Stelle beachtliche Unterschiede der Oberflächeneigenschaften vorkommen können, ist es wichtig, für die Bestimmung der Brechbarkeit immer einen größeren Vorrat des Kornes herzustellen. Geht der Vorrat an Gesteinskorn aus, so muß für das alte und neue Gesteinsmaterial mit den gleichen Emulsionen das Brechverhältnis bestimmt werden, um so die mit dem neuen Material er-

haltenen Werte auf die früheren beziehen zu können. Um noch besser die Unsicherheiten in der Bestimmung auszugleichen, empfiehlt es sich, den Vergleich mit mehreren Emulsionen durchzuführen und für die Umrechnung den Durchschnittswert zu benutzen.

Zur Bestimmung der Brechbarkeit werden 30 cm<sup>3</sup> der vorher gut durchgerührten Emulsion (d. i. ein für fast alle Bestimmungen genügend großer Überschuß) in eine kleine Porzellankasserolle (Staatliche Porzellan-Manufaktur, Katalog-Nr. O. 11 650) eingefüllt. Darauf werden 10 g des Gesteinskornes, dessen Zubereitung oben beschrieben ist, in die Emulsion langsam eingestreut, so daß möglichst das einzelne Korn, vom anderen getrennt, durch die Emulsionsschicht fällt. Etwa auf der Oberfläche hängenbleibende Körner werden durch vorsichtige Bewegung der Flüssigkeit zum Absinken gebracht. Die so gefüllten Kasserollen bleiben im wasser dampfgesättigten Raum (Exsikkator, Glasglocke usw.) eine Stunde ruhig stehen. Dann wird die überschüssige Emulsion durch ein Sieb abgegossen, und die Kasserolle und das darin befindliche mit Asphalt mehr oder weniger umhüllte Gesteinskorn mit der Spritzflasche unter Vermeidung von Verlusten solange gewaschen, bis das Wasser klar abläuft. Nun wird die Kasserolle mit dem asphaltbelegten Gesteinskorn im Trockenschrank zwei Stunden bei 106° getrocknet, hierauf gewogen, das Gewicht von Kasserolle und Gestein abgezogen und so das Gewicht des niedergeschlagenen Bitumens festgestellt. Die auf 100 g Gestein umgerechnete Menge abgeschiedenen Bitumens nennen wir „Brechbarkeitszahl“ oder einfach „Brechbarkeit“.

Die Durchführung der Bestimmung in dieser Form hat sich bei vielfältigen Wiederholungen sehr gut bewährt, insbesondere ist die Übereinstimmung mehrerer Bestimmungen der Brechbarkeit der gleichen Emulsionen mit gleichem Gestein recht befriedigend. Die höchsten Abweichungen, die wir fanden, sind ± 5% des Mittelwertes. Daraus ergibt sich, daß die Reproduzierbarkeit solcher Versuche von *Italo Vandone* (4) und *Kell* (11) zu Unrecht bestritten wird.

### Zustandekommen des Brechvorganges.

Im Referat der Veröffentlichung von *Italo Vandone* (4) wird behauptet: „Solange sich das Gestein in Anwesenheit von einem Überschuß an Bitumenemulsion befindet, wird kein Film gebildet.“ Diese Behauptung ist aber in der gewählten allgemeinen Form nicht zutreffend. Für die im Straßenbau bevorzugten alkalischen, normalbrechbaren Emulsionen trifft dies keinesfalls zu.

An der gleichen Stelle ist auch die Bedeutung der Porosität des Gesteins für die Brechung einer Emulsion weit überschätzt; denn die im praktischen Straßenbau benutzten harten Gesteine sind ja sehr wenig porös. *Weber* und *Bechler* (2) haben das Porenvolume mehrerer Gesteine bestimmt, fanden es aber so niedrig, daß sich bei vollständiger Füllung der Poren mit Emulsionswasser im Höchstfalle eine Brechbarkeit von 2 bis 3 ergeben könnte. Die tatsächlichen Brechbarkeitszahlen verschiedener Emulsionen liegen aber so viel höher, daß man den Wasserentzug durch die Gesteinsporen nicht als Ursache des Brechens betrachten kann. Hinzu kommt, daß auch nasser Splitt, in dem die Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind, eine Brechung der Emulsion in gleicher Weise wie trockener Splitt herbeiführt. Die Auffassung, daß das Brechen durch eine Filterwirkung des Gesteins zustande kommt, kann auch nicht erklären, wie ein gegebenes Gestein bei verschiedenen Emulsionen desselben prozentischen Gehaltes des selben Bitumens ganz verschiedene Werte der Brechbarkeit

liefern kann. Aus all dem geht hervor, daß der Wasserentzug durch Porosität für das Niedergeschlagen des Bitumens auf dem Gestein zwar auftreten kann, aber für die im Straßenbau verwendeten Gesteine nicht von prinzipieller Bedeutung ist.

Die wahren Ursachen des Brechens einer Emulsion bei Berührung mit dem Gestein sind vielmehr auf kolloidkundlichem Gebiete zu suchen. Da es sich hier um Grenzflächenvorgänge handelt, muß die Porosität insofern eine Rolle spielen, als sie die wirksame Oberfläche eines Gesteins und damit auch die Reaktionsmöglichkeiten zwischen Gestein und dem angrenzenden alkali- und emulgierhaltigen Dispersionsmittel vergrößert. Weber und Bechler (2) und später Klinkmann (8) haben bereits betont, daß das Brechen durch die Adsorptionswirkung des Gesteins hervorgerufen wird, ihre Versuche lassen jedoch die Frage offen, ob nur Alkali oder auch Emulgator adsorbiert wird. Wir konnten nachweisen, daß es vornehmlich die Alkali-Adsorption ist, die das Brechen der Emulsionen hervorruft. Dazu dienten folgende

**Adsorptionsversuche:** Wir ließen 50 cm<sup>3</sup> einer 1%igen Kaliummoleatlösung auf 10 g verschiedener Gesteine einwirken und bestimmten die Adsorption sowohl von Alkali wie von Fettsäure. Es traten Trübungen auf, die durch Fettsäure hervorgerufen wurden. Die Analyse ergab, daß das Alkali in der Lösung abgenommen hatte, die Fettsäurekonzentration (Gelöstes + Ausgeschiedenes) jedoch dieselbe geblieben war. Die vom Gestein adsorbierte Alkalimenge steht im engsten Zusammenhang mit der aus einer Emulsion niedergeschlagenen Bitumenmenge, also der Brechbarkeit, wie die in Tabelle 1 angeführten Zahlen deutlich zeigen. Dort sind in Spalte II die Alkali-Adsorptionswerte der in Spalte I angegebenen Gesteine eingetragen, und zwar in mg KOH, die 10 g des Gesteins der gleichen Körnung wie bei der Brechbarkeitsbestimmung bei unserem Versuch adsorbieren. In Spalte V sind die Brechbarkeiten einer Anzahl von Emulsionen angeführt und man sieht, daß diese Zahlen für jede einzelne Emulsion ganz ähnlich von oben nach unten kleiner werden wie die Adsorptionswerte in Spalte II. Noch deutlicher wird dieser Zusammenhang, wenn man die Ergebnisse graphisch aufzeichnet, wie es in Abb. 1 geschehen ist. Hier sind auf der Waagerechten die jedem Gestein entsprechenden Adsorptionswerte eingetragen, senkrecht darüber die für die einzelnen Emulsionen (2—6) gefundenen Brechbarkeiten. Die Konzentrationen an Emulgierungsmitteln sind für jede Emulsion im Kopf der Spalte V, Tabelle 1, angegeben. Aus dem geradlinigen Verlauf der Kurven geht deutlich hervor, daß jede

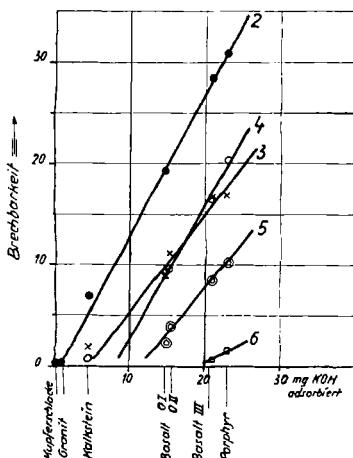


Abb. 1. Abhängigkeit der Brechbarkeit von der Adsorption des Gesteins.

einzelne Emulsion durch die verschiedensten Gesteine, entsprechend deren wachsenden Adsorptionswerten, eine steigende Brechbarkeit zeigt, daß also die Brechbarkeit direkt von der

Adsorption eines Gesteins abhängt. Vergleicht man das Verhalten der Emulsionen unter sich, so zeigt sich, daß für ein gegebenes Gestein, z. B. Basalt O II, die Brechbarkeit um so kleiner ist, je höher der Alkali- oder auch Emulgiergehalt der Emulsion ist. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß bei größerem Überschuß sich der Alkalientzug durch das Gestein weniger störend auf das Emulgiergeleichgewicht in der Emulsion auswirken kann. Bei genügend großem Überschuß an Alkali fällt die Brechbarkeit auch bei den aktivsten Gesteinen sogar auf Null, da dann selbst die relativ großen adsorbierten Alkalimengen das Emulgiergeleichgewicht nicht merklich beeinflussen. Damit gehen die „normalbrechenden“ Emulsionen in „langsam brechende“ im Sinne der Einteilung von Geißler (6) und Thron (9) über. Eine scharfe Grenze läßt sich aber hier nicht ziehen.

Die verschiedenen Emulgorsubstanzen reagieren verschieden stark auf Alkalientzug; daher wird durch die Fortnahme gleicher Alkalimengen aus Emulsionen, die mit gleichen Gehalten verschiedener Emulgoren hergestellt sind, nicht die gleiche Brechbarkeit bedingt. Das ist auch zum Teil der Grund, weshalb Walther (7) bei seinen Messungen keinen bestimmten Schwellenwert der Wasserstoffionenkonzentrationen für die Beständigkeit verschiedener Emulsionen feststellen konnte.

Einen weiteren Beweis dafür, daß die Adsorptionskraft der Gesteine gegenüber basischen Stoffen die Brechung der Emulsionen verursacht, brachten unsere Adsorptionsversuche mit Methylenblau. Wir brachten 5 g der Gesteine in Methylenblaulösungen verschiedener Konzentration und bestimmten auf colorimetrischem Wege die daraus adsorbierten Mengen. Für die Adsorption gilt die bekannte Gleichung

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{1/n};$$

darin bedeuten:  $x$  = Menge der adsorbierten Substanz,  
 $m$  = Menge des Adsorbens (Gestein),  
 $c$  = Konzentration des nicht adsorbierten, in Lösung befindlichen Anteils,  
 $\alpha$  und  $n$  = Konstanten.

Die Konstante  $\alpha$ , die die Menge Methylenblau bedeutet, die von 1 g Gestein bei der Konzentration 1 adsorbiert ist, nahmen wir als Maß für die Adsorptionskraft. Ihre Werte sind in Spalte 3 der Tabelle 1 aufgeführt. Auch hier erkennt man den gleichen engen Zusammenhang mit der Brechbarkeit, wie er zwischen Alkali-adsorption und Brechbarkeit besteht, und eine graphische Darstellung (Abb. 2) gibt einen ganz ähnlichen Kurvenverlauf wie Abb. 1. Daraus ergibt sich, daß sich die Aktivitäten verschiedener Gesteine in einfacher Weise durch Bestimmung der Adsorption von basischen Farbstoffen, besonders Methylenblau, zahlenmäßig feststellen lassen.

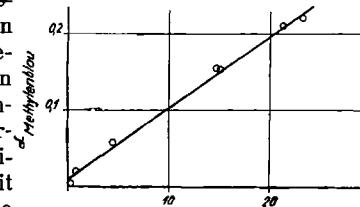


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Alkali- und Methylenblau-adsorption der Gesteine.

Es war nun noch fraglich, ob sich die Adsorptionskräfte auch auf den eigentlichen Emulgator auswirken. Zu diesem Zwecke machten wir Adsorptionsversuche mit Kongorot, dessen

Tabelle 1.

I Gesteinsart	II Adsorbierte Menge KOH in mg pro 10 g Gestein	III $\alpha$ Methylen- blau	IV $\alpha$ Kongorot	V B r e c h b a r k e i t				
				Emulsion 2 0,2 % KOH 1,0 % Ölsäure	Emulsion 3 0,2 % KOH 2,4 % Ölsäure	Emulsion 4 1,0 % KOH 0,2 % Ölsäure	Emulsion 5 1,0 % KOH 1,0 % Ölsäure	Emulsion 6 1,0 % KOH 2,4 % Ölsäure
Petersberg . . . . .	23,0	0,22	0,0302	30,7	16,8	20,2	10,1	1,6
Basalt III . . . . .	21,2	0,21	0,023	28,5	16,8	16,3	8,3	0,7
Basalt O II . . . . .	15,1	0,155	0,012	20,2	11,2	9,6	3,9	0,4
Basalt O I . . . . .	14,7	0,155	0,0114	19,3	9,0	9,2	2,3	0,5
Kalkstein Schaumburg . . . . .	4,5	0,055	0,0055	6,9	1,9	0,8	0,8	0,4
Granit Hasserode/Harz . . . . .	0,79	0,018	0,0087	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1
Kupferschlacke Mansfeld . . . . .	0,11	0,01	0,010	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1

färbender Anteil sowohl die saure Reaktion wie die Kolloidstruktur mit den gebräuchlichen Emulgoren gemeinsam hat. Wir ließen ebenso wie beim Methylenblauversuch verschiedene konzentrierte Kongoröllösungen auf die Gesteine einwirken und bestimmten die Konstante  $\alpha_K$ , deren Werte in Spalte IV der Tabelle 1 wiedergegeben sind. Diese Werte sind im Vergleich zu den  $\alpha_M$  bei fast allen Gesteinen sehr klein.

Der Kalkstein fällt aus dieser Reihe heraus, denn er ergibt ein  $\alpha_K$ , das in gleicher Höhe liegt wie  $\alpha_M$ ; dies beruht jedoch nicht auf einer größeren Adsorptionskraft, sondern auf einer chemischen Reaktion zwischen Kalkstein und Kongorot. Ähnlich ist die Wirkung von Kalkstein auf Emulgorsubstanzen. Bei unserem Adsorptionsversuch mit Kaliumoleat bestimmten wir die durch 10 g Kalkstein ausgefällte Fettsäure zu 65 mg. Das ist eine verhältnismäßig große Menge, trotzdem ist der Einfluß dieser Konzentrationsänderung auf die Brechbarkeit der Emulsion nur gering. Daß eine geringe Beeinflussung jedoch vorhanden ist, läßt sich aus den Kurven der Abb. 1 ersehen, wo der Kalkstein deutlich etwas höhere Brechbarkeitswerte gibt, als seine Alkaliadsorption erwarten läßt.

Die Alkaliadsorption der Gesteine findet ihre Erklärung in der Verwitterung, vor allem wohl in der Kaolinisierung des Feldspatanteiles von Eruptivgestein, die in unserem Falle bei Basalt III und Porphyrr stärker fortgeschritten ist als bei Basalt OI und OII und beim Granit kaum begonnen hat. Je stärker diese Verwitterung die Gesteine verändert hat, desto größer ist die Alkalimenge, die einer Bitumenemulsion in der Berührungszone durch das Gestein entzogen wird und, da durch diesen Entzug der Gleichgewichtszustand zwischen Alkali, Seife und Emulgör gestört und die Bitumenabscheidung verursacht wird, desto größer die Brechbarkeit. Die abgeschiedenen Bitumentropfchen bilden nicht gleich eine zusammenhängende Haut, wie sie etwa bei der Elektrolytausfällung entsteht, sie bilden vielmehr zunächst ein lockeres, schwammiges, wassererfülltes Gerüst, durch dessen Poren weiter Alkali an die Gesteinsoberfläche wandern und so die Bitumenabscheidung ihren Fortgang nehmen kann. Sie kommt zum Stillstand, entweder wenn die Adsorptionskräfte des Gesteins mit Alkali abgesättigt sind oder schon vorzeitig, wenn bei einem niedrigen Erweichungspunkt des Bitumens das Zusammenfließen der Tropfchen durch Oberflächenspannungsbedingungen und Benetzungseigenschaften begünstigt wird. Dadurch erhält das Gesteinskorn eine dichte Hülle, die ein weiteres Einwirken auf die umgebende Emulsion ausschließt.

**Beeinflussung der Brechbarkeit.** Die Bitumenemulsionen des Handels sind mit den verschiedensten Gehalten an Alkali und Emulgör hergestellt und zeigen demgemäß verschiedene Brechbarkeit durch ein und dasselbe Gestein (vgl. hierzu 2), wodurch naturngemäß die Verarbeitung der Emulsionen im praktischen Straßenbau stark beeinflußt wird.

Zur Untersuchung der Faktoren, die die Brechbarkeit einer Emulsion beeinflussen, stellten wir uns in einem kleinen elektrisch betriebenen Rührwerk geeigneter Konstruktion Emulsionen verschiedener Zusammensetzung her. Wir ließen etwa 130° heißen Asphalt in 85° warmes alkali- und emulgörhaltiges Wasser einfließen, wobei wir besonderen Wert auf übereinstimmenden Asphaltgehalt (50%) legten. Im Gegensatz zu Weber und Bechler<sup>2)</sup> gelang es uns, bei genau gleicher Arbeitsweise Emulsionen mit gut übereinstimmender Brechbarkeit zu bekommen. Die Fehler in der Herstellung betrugen  $\pm 10\%$ , sind also von gleicher Größenordnung, wie sie Walther<sup>3)</sup> bei seinen Laboratoriumsemulsionen fand. Allerdings prüften wir die Emulsionen immer erst drei bis vier Tage nach ihrer Herstellung, da wir — auch hierbei im Gegensatz zu Weber und Bechler<sup>2)</sup>, aber in Übereinstimmung mit Walther<sup>3)</sup> — eine starke Abhängigkeit der Brechbarkeit vom Alter feststellen konnten. So wuchs z. B. ähnlich wie bei unseren Emulsionen,

die Brechbarkeit einer Emulsion des Handels innerhalb eines Vierteljahres von 12 auf 29.

Vornehmlich erstreckten sich unsere Untersuchungen auf den Einfluß der Emulgör- und Alkalikonzentration, der Asphaltkonzentration, des Erweichungspunktes des Asphaltes und seines Dispersitätsgrades in der Emulsion.

#### Abhängigkeit der Brechbarkeit von der Emulgör- und der Alkalikonzentration.

Zunächst wurde eine Reihe von Emulsionen mit zunehmendem Emulgör- und Alkaligehalt hergestellt. Als Emulgör-Alkali-Kombinationen nahmen wir Ölsäure-Kaliolauge und Lecithin-Natronlauge<sup>1)</sup>. Sämtliche Emulsionen

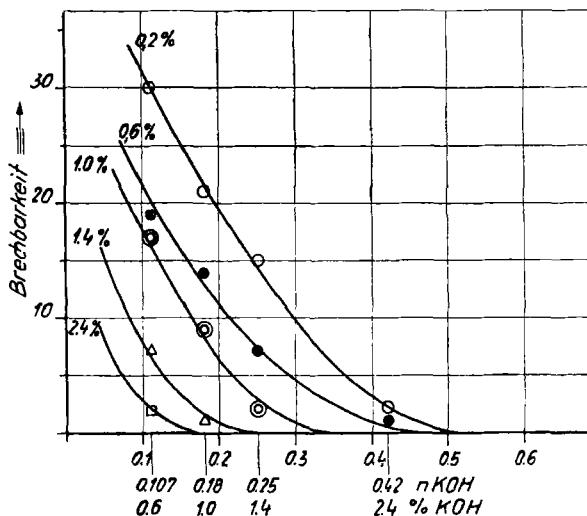


Abb. 3. Abhängigkeit der Brechbarkeit von dem Alkali- und Emulgörgehalt. (Die bei den einzelnen Kurven angeführten Zahlen geben den Prozentgehalt an Ölsäure in der wässrigen Phase an.)

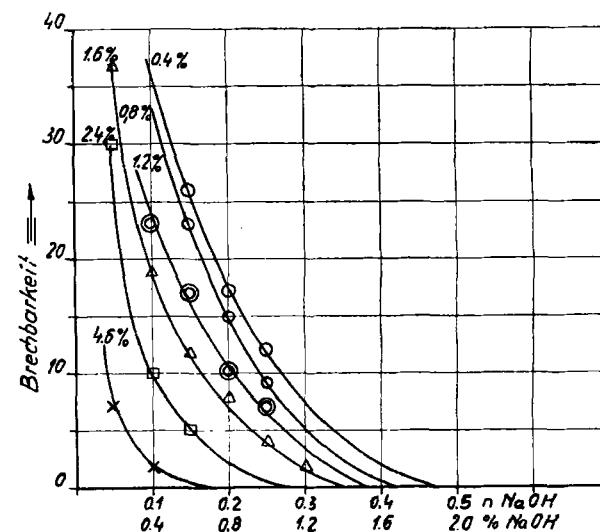


Abb. 4. Abhängigkeit der Brechbarkeit von dem Alkali- und Emulgörgehalt. (Die bei den einzelnen Kurven angeführten Zahlen geben den Prozentgehalt an Lecithin in der wässrigen Phase an.)

dieser Versuchsreihe enthielten genau 50% Asphalt mit einem Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow von 35°. In den Abb. 3 und 4 sind die Brechbarkeiten gegenüber Basalt mit der Zusammensetzung der Emulsionen in Beziehung gebracht, wobei auf der Senkrechten die Brechbarkeiten und auf der Waagerechten die Alkali-

<sup>1)</sup> Die Verwendung von Phosphatiden, insbesondere Lecithin, als Emulgör für die Herstellung von Bitumenemulsionen ist der Hansa-Mühle G. m. b. H., Hamburg, geschützt.

konzentrationen aufgetragen sind. Um die Kali- und Natronlauge-Emulsionen besser vergleichen zu können, wurden die Alkalikonzentrationen in Äquivalenten angegeben. Die darunter stehenden Zahlen geben den entsprechenden Prozentgehalt der Lauge bezogen auf die wäßrige Phase an, auf die ganze Emulsion bezogen, sind sie also durch 2 zu dividieren. Die einzelne Kurve dieser Abb. zeigt, wie sich für den angeschriebenen Gehalt an Emulgör die Brechbarkeit mit wechselnder Alkalikonzentration ändert, und zwar sinkt die Brechbarkeit mit wachsendem Alkaligehalt, um schließlich verschwindend klein zu werden. Desgleichen sinkt die Brechbarkeit mit wachsendem Emulgörgehalt der Emulsionen, was in der Verschiebung der Kurven zur Ordinate hin zum Ausdruck kommt. Emulsionen mit gleicher Brechbarkeit können also entweder viel Alkali und wenig Emulgör oder umgekehrt viel Emulgör und wenig Alkali enthalten. Die wachsende Beständigkeit der Emulsionen mit steigendem Emulgörgehalt gibt sich, abgesehen von den immer kleiner werdenden Brechbarkeiten, namentlich durch die geringe Absetzgeschwindigkeit der Asphaltteilchen zu erkennen. So setzte sich eine Emulsion mit 10% Emulgör und 1% Alkali fünfmal langsamer ab als eine Emulsion mit 0,8% Emulgör und 1% Alkali.

Man hat es also in der Hand, Emulsionen verschiedener Zusammensetzung mit gleicher Brechbarkeit herzustellen. So enthalten z. B. in Abb. 3 mehrere Emulsionen mit der Brechbarkeit 2:

2,4%	Emulgör	und	0,6%	KOH
1,4%	"	"	1,0%	"
1,0%	"	"	1,4%	"
0,2%	"	"	2,4%	"

Zur Erzielung einer bestimmten Brechbarkeit kann also Alkali durch Emulgör ersetzt werden und umgekehrt.

Es ist kein Zweifel, daß die aus dem Emulgör und dem Alkali entstehende Seife bei den vorliegenden Konzentrationen weitgehende Hydrolyse zeigen wird. Unsere Ergebnisse, die sowohl für eine Steigerung des Alkalis wie des Emulgors ein Sinken der Brechbarkeit zeigen, weisen darauf hin, daß von den im emulgierenden System befindlichen Bestandteile, die wir kurz als Base, Säure, Salz, bezeichnen können, das ungespaltene Salz als der eigentlich emulgierende Bestandteil zu betrachten ist.

Deshalb käme auch eigentlich dem Salz, also dem Kaliummoleat bzw. dem Natriumsalz des Lecithins, die Bezeichnung Emulgör zu. Um aber die Aufstellung der gegebenen Rezepte zu vereinfachen, haben wir den Namen Emulgör lediglich auf den sauren Anteil beschränkt.

#### Abhängigkeit der Brechbarkeit von der Asphaltkonzentration, vom Dispersitätsgrade und dem Erweichungspunkte des Asphaltes.

Eine weitere Abhängigkeit der Brechbarkeit zeigt uns Abb. 5; mit zunehmendem Asphaltgehalt steigt auch die Brechbarkeit, sowohl durch die wachsende Inanspruchnahme des Emulgors durch die ansteigenden Asphaltmengen als auch infolge der stärkeren Annäherung der Asphalttröpfchen unter sich, wobei die Emulsionen auch immer viscoser werden. Dieser Punkt ist aber für die Beeinflussung der Brechbarkeit von geringer praktischer Bedeutung, da sich der Gehalt von annähernd 50% Wasser bei der Verarbeitung auf der Straße als zweckmäßig erwiesen hat.

Wieweit der Erweichungspunkt des emulgierten Asphalts auf die Brechbarkeit von Einfluß ist, lehrt Tabelle 2. Mit steigendem Erweichungspunkt steigt

auch die Brechbarkeit. Die Bitumenteilchen werden immer größer und der Emulgierungsprozeß wird immer schwieriger, so daß ein Asphalt wie Trinidad-Epurée in-

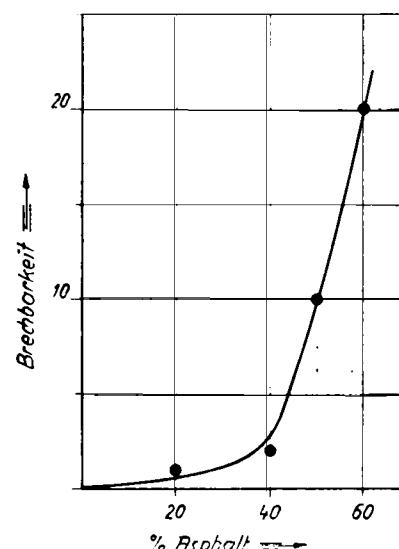


Abb. 5. Abhängigkeit der Brechbarkeit vom Asphaltgehalt der Emulsion. (In der wäßrigen Phase: 1,2% Lecithin und 0,8 NaOH.)

folge seiner Zähflüssigkeit auch bei höheren Temperaturen in einem einfachen Rührwerk nicht mehr emulgiert werden kann. In der Praxis wird man daher immer mit einem Asphalt mit niedrigem E. P. arbeiten, da er sowohl für die Herstellung der Emulsionen als auch für ihre Verarbeitung vorteilhafter ist.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Brechbarkeit vom Erweichungspunkt des Asphalts. (In der wäßrigen Phase: 1% Lecithin und 0,8% NaOH.)

Asphalt	Spramex K. S. 27°	Spramex K. S. 35°	Mexyhalt K. S. 47°
Brechbarkeit . . . . .	16	24	34

Endlich ist die Brechbarkeit auch noch vom Dispersitätsgrade der Emulsion, d. h. also von der Größe der einzelnen Asphaltteilchen abhängig, und zwar steigt mit zunehmender Teilchengröße auch die Brechbarkeit an. Eine Emulsion mit verhältnismäßig groben Asphaltteilchen (die größten Teilchen waren schon mit bloßem Auge erkennbar) hatte bei einem Gehalt von 1% Emulgör und 0,5% NaOH eine Brechbarkeit von 28, während eine gleich zusammengesetzte Emulsion mit sehr viel feineren Teilchen, die bei großer Rührgeschwindigkeit erhalten wurde, die Brechbarkeit 20 besaß.

Es zeigt sich also, daß dem Fabrikanten für die Erzeugung von Bitumenemulsionen der verschiedensten Brechbarkeit ein weiter Spielraum bleibt. Die für die Oberflächenbehandlung meist gewünschten Emulsionen hoher Brechbarkeit können in einfacher Weise durch Herabsetzen des Alkali- oder Emulgörgehaltes oder auch durch geeigneten Wechsel der Emulgorsubstanz erzeugt werden. Dabei darf jedoch nicht übersehen werden, daß eine Emulsion mit so erzielter hoher Brechbarkeit immer unbeständiger ist als eine Emulsion mit höherem Emulgörgehalt und dadurch bedingter niedrigerer Brechbarkeit. Es ist also der Emulgör ebenso wie der Alkalikonzentration eine Grenze gezogen, die im Interesse der Lagerfähigkeit der Emulsion nicht unterschritten werden darf.

#### Zusammenfassung.

An Stelle des von Weber und Bechler eingeführten „Zerfallwertes“ einer Emulsion setzen wir die Bezeichnung „Brechbarkeit“, um die Wechselwirkung zwischen

Gesteinsoberfläche und Emulsion besser zum Ausdruck zu bringen. Die Größe der Brechbarkeit hängt dabei von folgenden Faktoren ab:

1. soweit das Gestein in Frage kommt,
  - a) von dem Adsorptionsvermögen des betreffenden Gesteins gegenüber dem Alkali der Emulsion,
  - b) von der wirksamen Oberfläche;
2. soweit die Emulsion in Frage kommt,
  - a) von dem Alkali- und Emulgiergehalt der Emulsion,
  - b) von der Empfindlichkeit des Emulgors gegenüber Alkalientzug,
  - c) von der Asphaltkonzentration der Emulsion,
  - d) von dem Erweichungspunkt und der Teilchengröße des emulgierten Asphalts.

Von den in einem emulgierenden System einer Emulsion vorhandenen Komponenten kommt dem hydrolytisch ungespaltenen Anteil die eigentliche emulgierende Wirkung zu.

#### Literatur.

- (1) *Wilhelmi*, Asphalt und Teer, Straßenbautechnik 1932, S. 10. — (2) *Weber u. Bechler*, ebenda 1932, Heft 3—9. — (3) *Thron*, ebenda 1932, S. 493. — (4) *Italo Vandone*, ebenda 1932, S. 863, Referat. — (5) *Weber*, ebenda 1933, S. 104 u. 520. — (6) *Geißler*, ebenda 1933, S. 593. — (7) *Walther*, ebenda S. 698. — (8) *Klinkmann*, ebenda 1933, S. 893. — (9) *Thron*, ebenda 1934, S. 6. — (10) *Geißler*, Bitumen 1932, S. 66. — (11) *Kell*, ebenda 1933, S. 11. — (12) *Caroselli*, ebenda 1933, S. 106. — (13) *Hübner*, Straßenbau 23, S. 279. — (14) *Schulz*, Tägl. Berichte der Petrol.-Ind. vom 28. 5. 1932. [A. 18.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Zur Kenntnis der Bestimmung des Methylalkohols.

Von Dr. WILLIBALD ENDER.

(Eingeg. 21. Februar 1934.)

(Mitteilung aus dem Holzforschungsinstitut der Forstlichen Hochschule, Eberswalde.)

Die Bestimmung des Methylalkohols in reinen Lösungen kann verhältnismäßig einfach und genau durchgeführt werden<sup>1)</sup>. Liegen dagegen Gemische von Methylalkohol und anderen organischen Substanzen vor, so stößt man, trotz der sehr großen Zahl von Vorschriften und Methoden, die bisher vorgeschlagen wurden, bei der quantitativen Bestimmung oft auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Umständlichkeit und Unzuverlässigkeit vieler dieser Vorschriften veranlaßten *Fischer* und *Schmidt*<sup>2)</sup>, die für die Alkohole typische Eigenschaft der großen Bildungs- und Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Nitrite zur quantitativen Bestimmung der Alkohole — besonders des Methyl- und Äthylalkohols — nutzbar zu machen. Die leichte Bildung von Methylnitrit aus salpetriger Säure und Methylalkohol, seine Flüchtigkeit und seine große Verseifungsgeschwindigkeit wurden schon früher zur quantitativen Trennung der salpetrigen Säure von der Salpetersäure benutzt<sup>3)</sup>.

Prinzip der Methode: „Wird zu einer, auch der verdünntesten, methylalkoholischen Lösung Natriumnitrit zugegeben und angesäuert, so bildet sich fast momentan Methylnitrit, welches infolge seines niedrigen Siedepunktes ( $-12^\circ$ ) und seiner Unlöslichkeit in wässriger Lösung aus der Reaktionsflüssigkeit entweicht. Es kann durch eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung momentan zu Methylalkohol und salpetriger Säure verseift werden, Welch letztere eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt, das in der üblichen Weise mit Natriumthiosulfat titriert wird.“

Methylalkohol kann auch in Gegeuwart von Benzin, Benzol, Äther, Phenol, Pyridin, Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Glycerin, Zucker, Furfurol und anderen Stoffen genau und zuverlässig bestimmt werden. Bei einer Nachprüfung des Verfahrens konnten diese Angaben bestätigt werden (s. Zahlentafel).

Beim Arbeiten mit der von *Fischer* und *Schmidt* angegebenen Apparatur stellte sich jedoch heraus, daß die Zuverlässigkeit der Bestimmung noch zu stark von einigen Faktoren, wie z. B. Strömungsgeschwindigkeit der Kohlensäure, Form der Absorptionsgefäße, Reaktionsdauer usw., abhängt. Aus diesen Gründen ist ein sehr

sorgfältiges Einarbeiten nötig, um gute Werte zu erhalten. Es wurde daher versucht, die Reaktions- und Absorptionsgefäße weiter zu entwickeln, um ihre Wirksamkeit zu erhöhen.

Das gasförmige Methylnitrit ist in wässrigen Lösungen fast unlöslich, und damit ist seine Konzentration im Reaktionsgemisch gering. Andererseits ist seine Bildungsgeschwindigkeit sehr groß<sup>4)</sup>. Die Ausbeute an Methylnitrit in einer bestimmten Zeit kann daher erhöht und damit die Dauer der Bestimmung abgekürzt werden, wenn das Methylnitrit möglichst schnell aus der Reaktionsflüssigkeit in den Gasraum übergeführt wird. Die durch das Reaktionsgemisch gedrückte Gasmenge ( $\text{CO}_2$ ) muß deshalb eine möglichst große Oberfläche haben, und die Gasgeschwindigkeit muß groß sein. Aus diesem Grunde wurde in das Entwicklungsgefäß eine Glasfritte eingebaut und statt der Kugelrohre für Wasch- und Absorptionsgefäße wurden ebenfalls Gefäße mit Glasfritten benutzt, damit bei der größeren Gasgeschwindigkeit noch eine quantitative Absorption möglich ist.

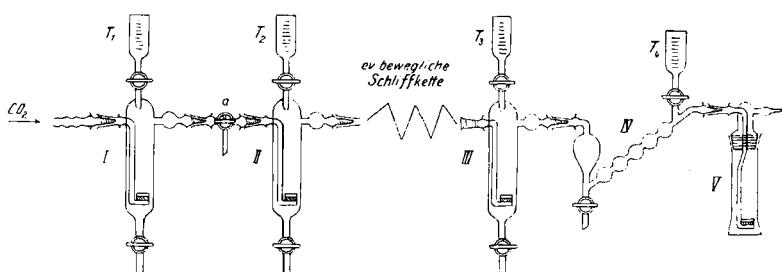


Abb. 1.

Es genügt ein Waschgefäß für die Natriumbicarbonatlösung, die die Aufgabe hat, die von dem Kohlensäurestrom mitgerissenen nitrosen Gase zu absorbieren, und ein Absorptionsgefäß für die Kaliumjodidlösung. Hinter das letztere kann zur Kontrolle bei größerer Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes noch ein zweites Absorptionsgefäß mit Kaliumjodidlösung (z. B. Kugelrohr mit 3—5 Kugeln) geschaltet werden. Um eine Belästigung durch Stickoxyde zu vermeiden, werden die austretenden Gase schließlich noch durch eine Waschflasche mit angesäuerten Kaliumpermanganatlösung geleitet. Ist die Apparatur einmal zusammengestellt, so können beliebig viel Analysen hintereinander ausgeführt werden, ohne daß die

<sup>1)</sup> *Blank u. Finkenheimer*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 1826 [1906]; vgl. ferner *Houben*, Methoden der organ. Chem., Leipzig 1925, 3. Auflage, S. 222.

<sup>2)</sup> *W. M. Fischer u. A. Schmidt*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 693 [1924] und ebenda 59, 679 [1926].

<sup>3)</sup> *Fischer u. Steinbach*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 78, 134 [1912] und *Fischer u. Schmidt*, ebenda 179, 332 [1929].

<sup>4)</sup> *A. v. Baeyer u. V. Villiger*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 755 [1901]; vgl. ferner *W. M. Fischer*, Pharmaz. Zentralhalle 65, 61.