

**Einwirkung des Zementes.** Zwischen den einzelnen Portlandzementen ist ein großer Unterschied in bezug auf Salzwasserfestigkeit. Es können also besonders aggressiv-beständige Spezialportlandzemente hergestellt werden. Ihnen ist bei niedrigem Kalkgehalt ein hoher Eisenoxydgehalt zu geben. Die Sinterung muß besonders gut durchgeführt werden, und weitgehende Feinmahlung ist erwünscht. Puzzolanzusatz erwies sich in manchen Fällen als günstig, Traß nur bei Sulfatwirkung, da er die Dichtigkeit erhöht, nicht aber lösende Wirkung z. B. durch Kohlensäure verhindert. Hochofenschlacke, welche durch die Kalkbildung und durch die Erhärtung als selbständiger kalkarmer Zement in die Erhärtung eingreift, vermag die Salzwasserbeständigkeit erheblich zu verbessern. Tonerdezement erwies sich als besonders günstig in Sulfat, besonders in Magnesiumsulfat, ist aber wärmeempfindlich und geht in Aluminiumsalzen und manchen Alkalien zugrunde.

**Einwirkung der Betonbeschaffenheit.** Höchster Zementgehalt ist von Vorteil. Die Zuschlagstoffe sollen so gekörnt sein, daß der Zuschlag eine möglichst geringe Oberfläche hat. Geringster Wassergehalt des Betons bei der Herstellung ist notwendig, also ein niedriger Wasserzementfaktor, bei höchster Verdichtung. Die Erreichung der Verdichtung durch hohen Wasserrütteln ist unzweckmäßig, zweckmäßig dagegen starkes Rammen oder Rütteln.

Der Einwirkungsgrad der Lösungen richtet sich nach dem Säurerest. Säuren, die schwer lösliche Kalksalze bilden (Oxalsäure, Phosphorsäure) sind wenig schädlich, diejenigen, die leicht lösliche Kalksalze bilden oder gar Doppelsalze mit Kalk und Tonerde wie Schwefelsäure, sind besonders schädlich (Sulfate). An schwache Basen gebundene Säuren wirken stärker als solche, die an eine starke Base gebunden sind. Von der Basenseite her ist besonders schädlich die Bindung des Säurerestes an schwache Basen, da hier der Kalk an Stelle der schwachen Base tritt, z. B. Magnesia und Ammonium.

Die Art der Wirkung geht so vor sich, daß die Lösung an der Oberfläche der Zuschläge in den Zementleim eindringt, und zwar um so schneller, je weniger fest dieser auf dem Zuschlag haftet und je wasserhaltiger dieser selbst ist. Aus diesem Mechanismus des Eindringens geht hervor, daß die Herstellung dichten Betons zwar vorteilhaft und nötig, aber kein Allheilmittel ist, denn auch in den dichtesten Beton dringt die Lösung deshalb ein, weil eben der Zementleim stets flüssigkeitsaufsaugend und Diffusion nie zu verhindern ist. Es treten entweder Neubildungen auf, die treibend wirken (Calciumaluminumsulfat) oder einfaches Herauslösen des Kalkanteiles, beispielsweise durch Kohlensäure als doppelkohlensaurer Kalk. Im letzteren Falle tritt Absanden ein, bei Neubildungen häufig Raumvergrößerung. Bei den Lösungsercheinungen bleibt der Kern des Betons zunächst unangetastet, und die Zerstörung äußert sich nur in Absanden, bei den treibenden Einwirkungen dagegen setzt sich das Treiben sehr schnell durch die ganze Betonmasse fort.

Für die Praxis ergeben sich also folgende Forderungen:

1. Geeigneter Zement. Die Eignung hat sich von Fall zu Fall zu richten nach der Art der Lösung und Einwirkungsweise.
2. Hoher Zementgehalt.
3. Lehmfreier Sand.
4. Hohe Dichtigkeit der Kornsubstanz (keine Sandsteine im Zuschlag).
5. Geeignete Kornzusammensetzung des Zuschlags.
6. Starke Verdichtung bei geringstem Wassergehalt, Niedrighalten der Wasseraufnahme des Zementleims durch sparsame Wasseranwendung.
7. Feuchthalten des Fertigbetons zur Vermeidung von Schwindrissen und lange Vorerhärtung.
8. Fernhalten der Lösungen durch Anstrich, Ummanteln des Betons und gegebenenfalls schnelles Wegführen der aggressiven Lösungen.

[A. 81.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Über eine Kurzprüfung zur Unterscheidung von Naturasphaltmassen und synthetischen Asphaltmassen

Von Dr.-Ing. OTTO HEFTER

Forschungsinstitut für Naturasphalt an der T. H. Braunschweig

Eingeay. 29. September 1938

**G**ußasphalt und Asphaltmastix können grundsätzlich nach zwei Verfahren hergestellt werden. Sie werden entweder durch Mischen von bitumenfreien Mineralteilen mit Bitumen (synthetische Asphaltmassen) oder aus bitumehaltigen Mineralteilen (Naturasphalt) unter Zusatz von Gestein (Splitt, Sand usw.) und Bitumen (Naturasphaltmassen) gewonnen. Schließlich ist auch die Kombination beider Verfahren möglich.

Durch die Anordnung Nr. 17 der Überwachungsstelle für Mineralöl über die Verwendung von deutschem Asphaltgesteinsemehl<sup>1)</sup> wird für die Herstellung von Gußasphalt und Asphaltmastix die Verwendung von Asphaltgesteinsemehl deutschen Ursprungs vorgeschrieben. Ferner fordert die Deutsche Reichsbahn für die Brückenisolierung in einem Nachtrag vom Juli 1937 zu ihrer „Vorläufigen Anweisung zur Abdichtung von Ingenieurbauwerken“ die Verarbeitung von deutschem Naturasphaltmastix. Damit kommt das

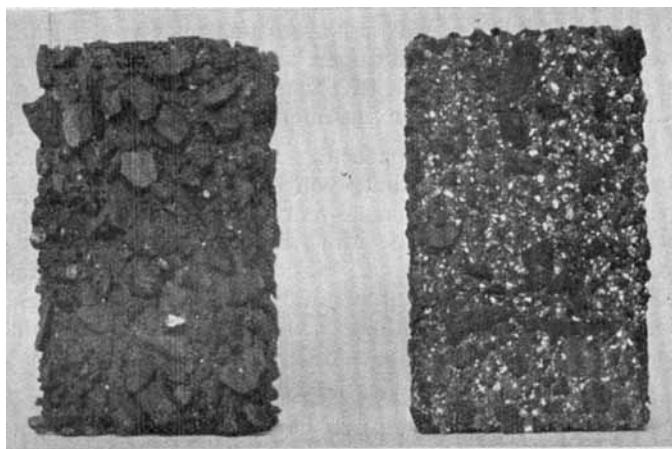
synthetische Herstellungsverfahren von Gußasphalt und Asphaltmastix für die Praxis nicht mehr in Frage.

Zur schnellen Nachprüfung, ob zu einer Ausführung deutscher Naturasphalt oder synthetische Asphaltmassen verwendet wurden, kann als kennzeichnendes Unterscheidungsmerkmal der Aufbau der beiden Asphaltmassen selbst dienen, auf den im Fachschrifttum wiederholt hingewiesen ist<sup>2)</sup>. Danach enthalten die Naturasphaltmassen mit Bitumen völlig durchtränkte Calciumcarbonatteilchen, während in den synthetischen Asphaltmassen die Kalksteinkörper nur von Bitumen umhüllt sind. Ein experimenteller Beweis für diese Behauptung wurde aber bisher nicht erbracht. Diesen fanden wir bei Behandlung mit Schwefelsäure. Läßt man nämlich 32%ige Schwefelsäure auf eine Calciumcarbonat enthaltende Asphaltmasse einwirken, so tritt sofort eine Gasentwicklung auf. Meistens lösen sich schon nach kurzer Zeit schwarze Flocken von der Ober-

<sup>1)</sup> Vgl. Jahn, Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 37, 19 [1937]; Müller, Mitt. Dachpappenind. 1938, 85.

fläche ab. Durch wiederholtes Herausnehmen der Probe aus der Säure kann man den Vorgang des Angriffes verfolgen. Zunächst verschwindet die jede Asphaltmasse umhüllende Bitumenhaut. Die nicht löslichen Anteile der Mineralmasse treten immer deutlicher zutage. Im Gußasphalt erscheinen die Sand- und Splittkörner; aber auch die feineren Mineralteilchen werden sichtbar. Die Struktur der Asphaltmasse wird also gewissermaßen freigelegt.

Vergleicht man synthetischen Gußasphalt und Naturasphalt-Gußasphalt nach etwa zweistündiger Einwirkung von 32%iger Schwefelsäure, so findet man beim synthetischen Gußasphalt eine große Anzahl rein weißer Körner, während beim Naturasphalt-Gußasphalt die Körner infolge der Durchdringung mit Bitumen braun gefärbt sind.



Naturasphalt-Gußasphalt. Abb. 1 a). Synthet. Asphalt.

#### Es wurde daher folgende Kurzprüfung entwickelt:

**Vorprüfung:** Auf grobem Schmigel- oder Sandpapier wird die Oberfläche der zu untersuchenden Asphaltprobe so lange abgeschliffen, bis die Körnung deutlich zutage tritt. Man spült mit Wasser ab und trocknet an der Luft oder durch schwaches Erwärmen. Meistens kann man schon jetzt einwandfrei entscheiden, ob bei braunen Körnern Naturasphalt, bei weißen Körnern synthetische Asphaltmassen oder beim Vorhandensein beider Kornarten Mischungen von Naturasphalt und synthetischem Asphalt vorliegen. Bei Asphaltmassen, deren Oberfläche mit Sand oder Splitt abgestreut ist, schleift man zweckmäßig eine Bruchfläche an.

**Eigentliche Prüfung:** Zur Vornahme der Hauptprüfung wird ein etwa 50 g schweres Stück der zu untersuchenden Asphaltmasse in etwa 200 cm<sup>3</sup> 32%ige Schwefelsäure eingelegt oder eingehängt. Die Probe verbleibt 2 h in der Säure, auch wenn kein (bei synthetischen, säurefesten Asphaltmassen) oder kein nennenswerter (bei calciumcarbonatarmen Asphaltmassen) Angriff stattfindet. Nur bei sehr starkem Angriff kann ausnahmsweise die Probe schon nach 1 h herausgenommen werden. Zur Entfernung des gelösten, zersetzen Materials spült man die Proben ganz kurz, aber gründlich, unter der Wasserleitung ab und läßt an der Luft trocknen. Durch längeres Auswaschen in Wasser wird bei synthetischen Asphaltmassen die an der Oberfläche der Kalksteinkörner gebildete rein weiße Gipschicht abgelöst und dadurch die Kennzeichnung erschwert. Löst sich die durch die Einwirkung der Schwefelsäure zerstörte Oberflächenschicht nicht von selbst los, so wird die schwammige, zersetzte Masse mit dem Fingernagel oder einem Messer vorsichtig entfernt. Meistens kann man schon an der nassen Probe erkennen, ob weiße oder hellbraune Körner vorhanden sind. Zeigen sich nach dem Trocknen nur rein weiße Körner (abgesehen von dem z. B. im Gußasphalt vorhandenen anders gefärbten Sand und Splitt), so liegt eine synthetische Asphaltmasse vor. Findet man dagegen nur hellbraune, also mit Bitumen durchtränkte Körner, so hat man eine Naturasphaltmasse vor sich. Manchmal ist in Naturasphalt-Gußasphalt das Naturasphaltrohfmehl so fein, daß braune Körner nicht mehr einwandfrei zu erkennen sind. Ein starker Angriff in der Schwefelsäure und die Abwesenheit weißer Kalksteinkörner deuten auf eine Naturasphaltmasse hin. Einige weiße Körner in Naturasphaltnassen (vgl. Abb. 1 links) sind noch kein Hinweis auf eine Verfälschung mit Kalksteinmehl. Besonders der bitumenreiche Naturasphaltfelsen hat geringe Mengen von dichtem weißen Kalkstein (Reste von Muscheln), die bei der Säureprüfung

erscheinen. Die praktische Anwendbarkeit der Methode wird dadurch aber nicht beeinträchtigt.

Die Brauchbarkeit der neuen Untersuchungsmethode wurde in mehreren hundert Versuchen an beinahe ebensoviel verschiedenen Asphaltproben bekannter und unbekannter Zusammensetzung nachgeprüft. Darunter befanden sich sämtliche seit Bestehen des Institutes eingegangenen Untersuchungsmuster von Asphaltmastix und Gußasphalt sowie eine große Zahl von Gußasphalt- und Mastixproben aus der Praxis. Es gelang in allen Fällen festzustellen, welche Asphaltmassen, also ob Naturasphalt oder synthetische Zubereitungen, vorlagen.

Die im Hinblick auf die genannten Verordnungen für die Praxis wichtigste Art der Verfälschung ist die Zugabe von mehr oder weniger Kalksteinmehl zur Naturasphaltmasse. Günstig ist hierbei, daß sich gerade das Kalksteinmehl sehr leicht nachweisen läßt. Die in Abb. 1 gezeigten beiden Gußasphalte wurden in den Verhältnissen 50:50, 70:30 und 90:10 zusammengeschmolzen. Wir erhielten Mischungen mit 50, 70 bzw. 90 % Naturasphalt-Gußasphalt. Schon das Schliffbild zeigte sehr gut die weißen Körner des Kalksteinmehles.

Nach der Säurebehandlung waren die Kalksteinkörner noch viel besser zu sehen. Bei der Probe mit 10 % synthetischem Gußasphalt, die nur noch 5,5 % Kalksteinmehl enthält, sind — wie aus Abb. 2 klar ersichtlich — sehr viele Kalksteinkörner zu sehen.

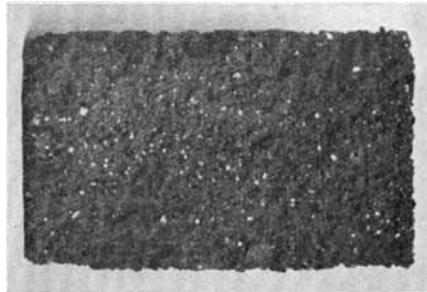


Abb. 2. Naturasphalt-Gußasphalt mit 10% synthet. Asphalt. Probe mit 5,5% Kalksteinmehl.

In einigen weiteren Mischungen wurde die ungefähre untere Grenze der Nachweisbarkeit von Naturasphaltrohmehl bzw. Kalksteinmehl ermittelt. Hierbei wurden zu Naturasphalt- und Kalksteinmehl-Mastix (22% Bitumen) steigende Mengen von Basaltmehl bzw. Quarzsand gegeben. Eine dritte Versuchsreihe wurde mit Gabbromehl angesetzt. In Mischungen mit nur 7,8 % Naturasphaltrohmehl bzw. Kalksteinmehl (10 % der Mineralmasse) lassen sich noch sehr gut die Naturasphalt- bzw. Kalksteinkörner nachweisen. Beim Einbringen in die 32%ige Schwefelsäure überziehen sich die Probekörper mit Gasblasen. Es lösen sich aber keine Bitumenflocken von den Asphaltmassen los. Wir ersehen hieraus, daß man — wie bereits erwähnt — schon aus dem Verhalten der Asphaltmuster in Schwefelsäure sehr wertvolle Schlüsse auf ihre Zusammensetzung ziehen kann. Ein geringer oder gar kein Angriff zeigt an, daß keine Naturasphaltmasse, sondern eine synthetische Asphaltmasse vorliegt.

Das zur Verfälschung verwendete Kalksteinmehl kann schließlich in verschiedener Mahlfeinheit vorhanden sein. Um auch in dieser Hinsicht Klarheit zu erhalten, wurden synthetische Mastixproben mit verschieden feinem Kalksteinmehl hergestellt.

Die erste Mischung enthält ein handelsübliches Kalksteinmehl und Bitumen. Im zweiten Mastix ist nur der durch das 50er Maschensieb gehende Anteil des Kalksteinmehles verwendet. Die dritte Probe bestand aus Bitumen und Kalksteinmehlfüller, d. h. dem durch das 200er Maschensieb abgesiebten Anteil des Kalksteinmehles. Die beiden ersten Mischungen sind leicht als rein synthetische Massen zu erkennen. Trotz der sehr feinen Körnung des Kalksteinfüllers ergab auch der dritte Mastix immer noch einwandfrei das Bild synthetischem Asphalt. Abb. 3 zeigt links einen synthetischen 15%igen Mastix mit sehr großem Kalksteinmehl. Rechts ist die Probe 2 der oben genannten Versuchsreihe, also der unter Verwendung des durch das 50er Maschensieb abgesiebten Kalksteinmehles hergestellte Mastix wiedergegeben. Beide Proben waren wiederum etwa 2 h der Einwirkung 32%iger Schwefelsäure ausgesetzt.

<sup>a)</sup> Alle Abbildungen sind nur wenig vergrößert.

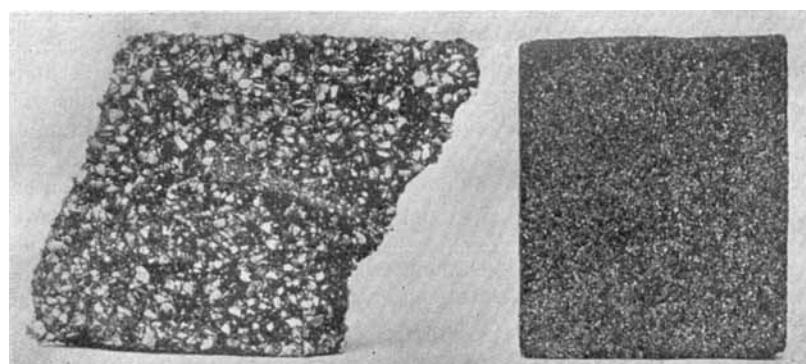


Abb. 3. Synthet. Mastix

mit sehr grobem Kalksteinmehl mit Kalksteinmehl (50er Maschensieb)

Zum Vergleich zeigt Abb. 4 einen 22%igen Naturasphalt-mastix, wie er von der Deutschen Reichsbahn für Brücken-abdichtungen vorgeschrieben ist.

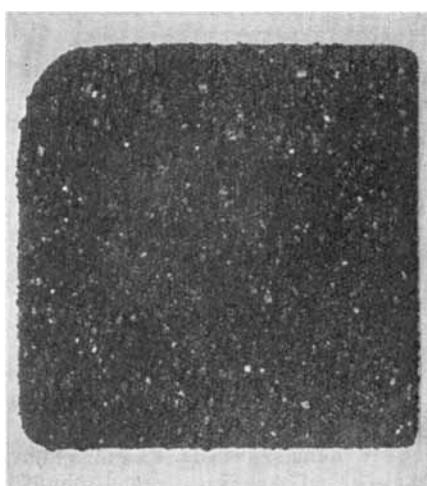


Abb. 4. Naturasphaltmastix

handelsübliches Kalksteinmehl zugesetzt. Im für die Kurzprüfung ungünstigeren Fall, also bei der Verwendung von Füllermehl zur Herstellung von Gußasphalt, haben wir immer noch durchschnittlich mindestens 10% Kalkmehl, das nicht durch das 200er Maschensieb geht. Wie die praktische Nachprüfung zeigte, erzielt man auch in diesem Falle mit der neuen Kurzprüfung noch eindeutige Ergebnisse. Zu diesem Zweck hatten wir uns von verschiedenen Firmen zahlreiche Muster von synthetischem Gußasphalt besorgt, dessen Füllermaterial aus-

Ganz einfach liegen die Verhältnisse in der Praxis, wie wir sogleich sehen werden. Das am häufigsten als Füllmaterial für synthetischen Gußasphalt verwendete Kalksteinmehl, das billige mittlere Kalksteinmehl, enthält 45–50% Füller. Im seltener verarbeiteten Füllermehl sind 75–80% Füller enthalten. Bei der Herstellung von synthetischem Gußasphalt werden normalerweise 40–50% han-

schließlich aus Kalksteinmehl in zementfeiner Mahlung bestand. Mit der Zunahme der größeren Anteile des Kalksteinmehles, also der Verwendung der billigeren, nicht sehr fein gemahlenen Mehle, lassen sich synthetische Asphaltmassen noch besser erkennen.

Andere durch Schwefelsäure nicht angreifbare Gesteinsmehle sind noch leichter nachweisbar. Die daraus hergestellten Asphaltmassen werden auch bei stundenlanger Lagerung in 32%iger Schwefelsäure nicht verändert. Daran ist also das Vorliegen von synthetischen Asphaltmassen einfach zu erkennen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde erstmalig experimentell nachgewiesen, daß in Naturasphaltmassen die Kalksteinteilchen völlig von Bitumen durchtränkt sind, während in synthetischen Bitumen-Kalksteinmehl-Mischungen die Kalksteinkörner nur von Bitumen umhüllt sind.

2. Aus dieser Beobachtung wurde eine neue Kurzprüfung zur Unterscheidung von Naturasphaltmassen und synthetischen Asphaltmassen entwickelt. Durch 32%ige Schwefelsäure werden die Mineralanteile der Asphaltmassen freigelegt. Man findet in Naturasphaltmassen braune, völlig von Bitumen durchtränkte Naturasphaltrohmehlkörper, während bei synthetischem Asphalt rein weiße, von einer Gipsschicht überzogene Kalksteinkörner erscheinen.

Calciumcarbonatfreie, säurefeste Bitumen-Mineralmasse-Mischungen werden von der 32%igen Schwefelsäure nicht angegriffen und kennzeichnen sich schon hierdurch als synthetische Asphaltmassen.

Eine Vorprüfung durch Freilegen des Kornes der Asphaltproben mittels Schmirgelpapier kann die Versuchsdauer wesentlich abkürzen. Die Vorprüfung erleichtert auch das Erkennen von Mischungen aus Naturasphalt- und synthetischen Asphaltmassen.

3. Die neue Kurzprüfung erhält eine erhöhte Bedeutung im Hinblick auf die „Anordnung Nr. 17 der Überwachungsstelle für Mineralöl über die Verwendung von deutschem Naturasphaltgesteinmehl“ und die von der Deutschen Reichsbahn für Brückenisolierungen vorgeschriebene Verarbeitung von deutschem Naturasphaltmastix. Es ist jetzt ohne weiteres möglich, rasch und einwandfrei Verfälschungen der Naturasphaltmassen im Sinne der genannten Verordnungen nachzuweisen. [A. 94.]

## Zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen nach ter Meulen

Von Dozent Dr. W. THEILACKER und cand. chem. E. GEßNER, Chem. Institut der Universität Tübingen

Eingeg. 2. November 1938

Eine elegante und überaus einfache Halbmikro-Methode zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen hat H. ter Meulen<sup>1)</sup> angegeben, die auf dem Prinzip der katalytischen Hydrierung aufgebaut ist. Man erhitzt die Substanz in einem mit Ammoniak beladenen Wasserstoffstrom und leitet die mit Wasserstoff und Ammoniak gemischten Dämpfe über einen Nickelkontakt; es bildet sich auf diese Weise Halogenwasserstoff bzw. Ammoniumhalogenid, das sich in den kälteren Zonen des Reaktionsraumes niederschlägt. Die von ter Meulen angegebene Apparatur wurde von uns beibehalten und nur geringfügig abgeändert (s. Abb.).

Anstatt eines 65 cm langen Quarzglasrohres von 1 cm Dmr. verwenden wir ein 80 cm langes Supremaxrohr von gleichem Durchmesser, das bei schonender Behandlung 30 Bestimmungen ohne weiteres aushält. a und c sind 7,5 cm lange Porzellanschiffchen,

a enthält die Substanz (etwa 0,05 g), c ungefähr 0,2 g Bariumcarbonat<sup>2)</sup>, das mit u. U. entweichenden Ammoniumhalogeniddämpfen unter Bildung von Bariumchlorid reagiert. b ist eine 12–14 cm lange Spirale aus 2 mm dickem Nickeldraht, f ein 5 cm langes Stück Glasstab (7–8 mm dick), das eine Spirale aus 1 mm dickem Nickeldraht trägt. Letztere Vorrichtung dient lediglich zur Verringerung des Rohrquerschnitts und Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit an dieser Stelle, dadurch wird ein Zurückdestillieren oder -sublimieren der Substanz bis zu dem Korkstopfen g vermieden. d und e sind Schirme aus Asbestpappe, in dem zwischen ihnen befindlichen kalten Rohrteil schlägt sich das Ammoniumhalogenid nieder. Die in der Abbildung angegebenen Maße geben die ungefähre Lage der einzelnen Teile gegeneinander an.



geschwindigkeit an dieser Stelle, dadurch wird ein Zurückdestillieren oder -sublimieren der Substanz bis zu dem Korkstopfen g vermieden. d und e sind Schirme aus Asbestpappe, in dem zwischen ihnen befindlichen kalten Rohrteil schlägt sich das Ammoniumhalogenid nieder. Die in der Abbildung angegebenen Maße geben die ungefähre Lage der einzelnen Teile gegeneinander an.

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 698 [1928].

<sup>2)</sup> Bariumcarbonat gefällt „Kahlbaum“ zur Analyse.