

Aber auch hier muß man, um die Gültigkeit der Formel nicht zu überschreiten, die Benutzung noch auf einigermaßen kleine  $c$ -Werte beschränken, wie es in der amerikanischen Industrie üblich ist.

3. Jede bekannte Viskositätskonzentrationsformel kann begrifflich als eine Verbesserung der Ausdrücke 1 und 2 aufgefaßt werden, u. zw. als eine Steigerung an Genauigkeit. Je größer diese Genauigkeit ist, auf desto größere Werte von  $c$  erstreckt sich der Benutzungsbereich der Formel. Die Gültigkeit einer Viskositätskonzentrationsformel ist dabei direkt durch die Höhe der erlaubten Konzentration definiert, bei der sich noch praktisch dieselbe Grundviscosität errechnet wie bei Anwendung einer Konzentration nahe  $c = 0$ .

Das Verfahren der Anwendung einer Viskositätskonzentrationsformel ist deshalb in jeder Beziehung vollkommen einwandfrei und führt bei zweckmäßiger Handhabung zu einer merklichen Steigerung der Genauigkeit, weil es eine bessere Näherungsformel für die Grundviscosität benutzt, als es sonst geschieht.

#### Zusammenfassung.

In der Arbeit werden der bekannte Limeswert

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

losgelöst von dem speziellen Gedankenkreis der *Staudinger-Schule*, betrachtet und sämtliche möglichen Ausdrucksweisen

für diese Größe durch eine begriffliche Analyse hergeleitet. Der von der *Heßschen Schule* gebrauchte Begriff ( $\eta$ ) sowie die in der amerikanischen Industrie benutzte intrinsische Viskosität erweisen sich dabei als identisch mit dem Limeswert der *Staudinger-Schule*. In jedem Falle handelt es sich um den Richtungstangens der Kurve der relativen Viskosität bei der Konzentration  $c = 0$ .

Zur Förderung einer unmittelbaren praktischen Verwendung dieser Größe in der Technik wird die Bezeichnung „Grundviscosität“ vorgeschlagen. Für die experimentelle Ermittlung

$$\frac{\ln \eta}{c}$$

der Grundviscosität erweist sich die Näherungsformel  $\frac{\eta_0}{c}$

der Formel  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  überlegen. Noch besser ist es, für die Ermittlung der Grundviscosität eine der bekannten und im speziellen Falle geltenden Viskositätskonzentrationsformeln zu benutzen. Da eine Bindung an bestimmte niedrige Konzentrationsgebiete in diesem Falle aufgehoben wird, können sogar technische Viskositätsdaten zur Errechnung der Grundviscosität herangezogen werden.

Für die interessierte Förderung der Abhandlung und für wertvolle Hinweise sage ich unserem Laboratoriumsleiter, Herrn Dr. E. Hubert, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Eingeg. 3. Oktober 1941. [A. 77.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die Anwendung der Adsorptionstechnik bei der Untersuchung von Teeren und Bitumina

Von Prof. Dr. H. CARLSOHN und Dr. H. EICKE, Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig

Die im Straßenbau verwendeten bituminösen Beläge bestehen aus Mischungen von Kies, Splitt und Sand mit Teer oder Bitumen; die letzteren dienen als Bindemittel, während die mineralischen Bestandteile das eigentliche Traggerüst bilden. Über die Grenzflächenbeziehungen zwischen Bindemittel und Gestein konnten die bisherigen Untersuchungsverfahren keine befriedigende Aufklärung bringen.

Als Adsorptionsproblem ist die Haftfestigkeit bisher nur vereinzelt betrachtet worden. So wies z. B. Dow<sup>1)</sup> darauf hin, daß sich Granite und Feldspäte unter dem Einfluß von Wasser mit einer Haut aus kolloidalem Eisenoxyd und Silicagel überziehen und, getrocknet, beträchtliche Mengen Asphalt zu adsorbieren vermögen. Er dürfte zugleich der erste gewesen sein, der die chromatographische Adsorptionsanalyse im Prinzip anwandte. Von neueren Arbeiten<sup>2)</sup> sind besonders die Arbeiten von Pöhl<sup>3)</sup> und Maaß<sup>4)</sup> zu erwähnen, bei denen zur Zerlegung von Bitumina Bleicherde und selektive Lösungsmittel, wenngleich noch wenig systematisch, verwendet werden. Bei der Analyse von Teeren ist die Adsorptionstechnik überhaupt noch nicht angewendet worden.

Die Versuche, über die hier berichtet werden soll, wurden unter zwei Gesichtspunkten durchgeführt:

1. sollte festgestellt werden, wieweit Adsorptionsreaktionen zur Erklärung der Vorgänge an der Phasengrenze Bindemittel/Gestein dienen können;

2. sollte eine Untersuchungsmethode ausgearbeitet werden, die ein praktisch anwendbares Prüfverfahren zu schaffen gestattet, mit dem die straßenbautechnisch wesentlichen Eigenschaften des Bindemittels wie des Gesteins erfaßt werden können.

Hierbei sind folgende Punkte zu beachten: Teere und Bitumina sind kolloiddisperse Systeme. Diese können nur in solchen Substanzen gelöst werden, die einerseits mit dem dispergierenden Medium völlig mischbar sind, andererseits eine größere Oberflächenspannung als dieses besitzen. Substanzen mit geringerer Oberflächenspannung wirken flockend auf die Micelle, auch wenn sie mit dem dispergierenden Medium völlig mischbar sind. Der kritische Wert liegt für Bitumen bei etwa 25 dyn/cm, für Teer bei etwa 28 dyn/cm (25°). Da-

nach kommen als Lösungsmittel aromatische Kohlenwasserstoffe und halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe in Frage, deren Oberflächenspannung über dem kritischen Wert liegt.

Bei Adsorptionsversuchen können die Lösungsmittel auch als Trennungsmittel wirken, wenn nämlich der Lösungsdruck des adsorbierten Stoffes im Adsorptionsmedium größer wird als die Oberflächenkräfte des Adsorbens. Dann wird die Adsorption aufgehoben, und der Stoff trennt sich vom Adsorbens.

Chemisch betrachtet ist der Adsorptionsvorgang eine Gleichgewichtsreaktion und müßte theoretisch demnach auch reversibel sein. Praktisch tritt jedoch oft der Fall ein, daß für ein Adsorbat ein Trennungsmittel nicht gefunden werden kann; man kann in diesem Fall von irreversibler Adsorption sprechen, wenn man das Adsorptionsmedium angibt.

Um zum Ziele zu kommen, bleiben im wesentlichen zwei Wege:

1. Man wendet nacheinander Lösungsmittel mit abnehmender Lösefähigkeit an (Abb. 1). Man löst z. B. Bitumen in Chloroform, behandelt mit Bleicherde, filtriert, dampft das Filtrat ein, nimmt es z. B. mit Benzol auf, entfernt den adsorbierbaren Anteil mit Bleicherde und wiederholt das Verfahren nochmals z. B. mit Petroläther. Die Adsorbate aus Benzol werden dann noch mit Chloroform, die Adsorbate aus Petroläther mit Benzol und Chloroform ausgewaschen.

2. Man wendet nacheinander Lösungsmittel mit zunehmender Lösefähigkeit an (Abb. 2). Der Analysengang gliedert sich dann in eine fraktionierte Extraktion — im hier gewählten Beispiel analog dem ersten Verfahren mit Petroläther, Benzol und Chloroform — und die daran anschließende eigentliche Adsorptionsanalyse.

Nach dem ersten Verfahren erhält man zunächst die Summe der aus dem jeweiligen Adsorptionsmedium nicht und reversibel adsorbierbaren Anteile, während man nach dem zweiten Verfahren zunächst die Gesamtadsorption (irreversible und reversible Adsorption) bestimmen kann.

Die beiden Analysengänge sind in den Abb. 1 u. 2 schematisch dargestellt. Die meisten Analysen wurden nach dem zweiten Verfahren durchgeführt. Aus diesem Grunde wurde auch die Gliederung in fraktionierte Extraktion und Adsorptionsanalyse bei der Besprechung sowohl der Methodik als auch der Ergebnisse beibehalten.

<sup>1)</sup> Asphalt u. Teer 28, 542 [1928].

<sup>2)</sup> Wilhelm, Bitumen 1, 25, 66 [1931].

<sup>3)</sup> Petroleum 28, II, 7 u. 28, Beilage Asphalt u. Teer, Straßenbautechn. [1932]; Erdöl u. Teer 7, 350, 368 [1931]; Petroleum 33, H. 7 [1937].

<sup>4)</sup> Ebenda 28, H. 21 [1932].

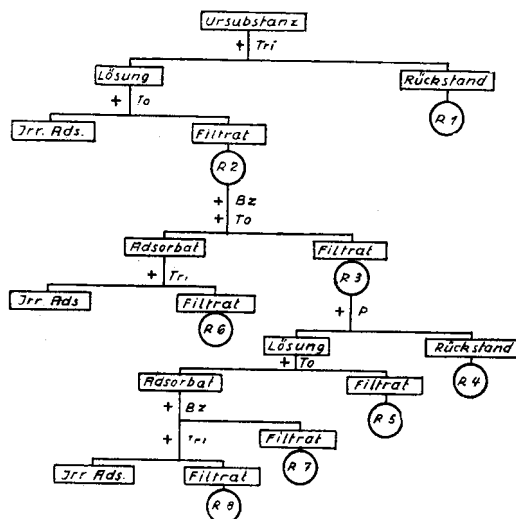


Abb. 1. Beispiele einer Teeranalyse durch Kombination dreier Lösungsmittel, angewendet in der Reihenfolge abnehmender Löslichkeit, mit einer Bleicherde. Untersuchungsmaterial: Straßenteer 1.  
(P = Petroläther, Bz = Benzol, Tri = Trichloräthylen, To = Tonsil AG.)

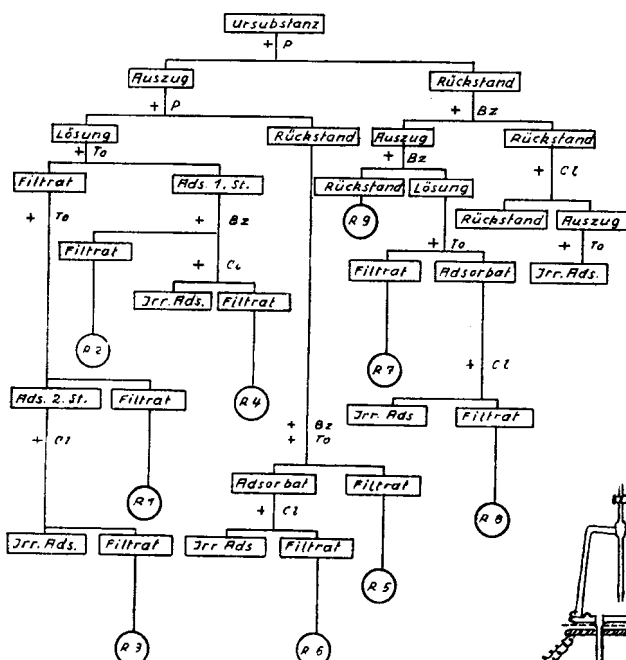


Abb. 2. Beispiel einer Teuranalyse durch Kombination von fraktionierter Extraktion (Anwendung dreier Lösungsmittel in der Reihenfolge zunehmender Lösefähigkeit) mit Adsorptionstrennung. Untersuchungsmaterial: Steinkohlenschwelter.

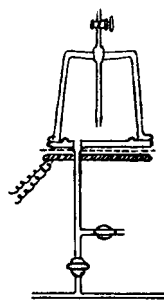
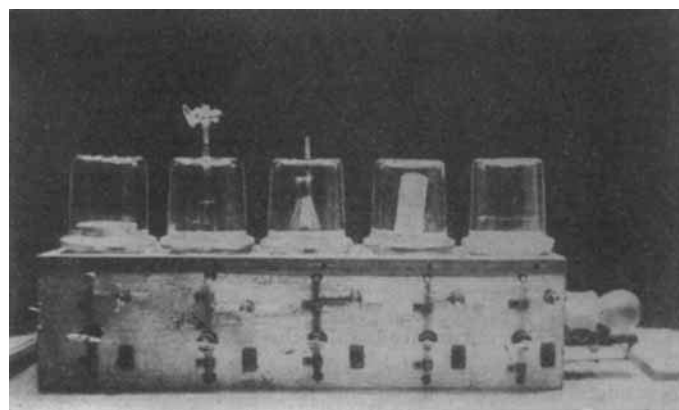


Abb. 3.



### Extraktionsvorrichtung.

Abb. 4.

### Durchführung der Versuche.

### Fraktionierte Extraktion.

Für die Extraktion wurden Soxhletapparate mit Schliffverbindungen verwendet. Der übliche Kugelhühler wurde zur Vermeidung von Lösungsmittelverlusten, vor allem beim Arbeiten mit niedrigsiedendem Petroläther, durch einen ausreichend bemessenen *Dimroth*-Kühler ersetzt.

Für die Auswahl der Extraktionsmittel waren folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Das Extraktionsmittel durfte die Substanzen chemisch nicht verändern, noch solche Veränderungen einleiten. Somit schieden O-, N- und S-haltige Lösungsmittel von vornherein aus.
2. Das Extraktionsmittel mußte sich nach dem früher Gesagten auch als Adsorptionsmedium eignen.
3. Es mußte eine möglichst spezifische Lösefähigkeit für bestimmte Stoffgruppen des Bindemittelkomplexes besitzen.

Daher wurde zur Extraktion der aliphatischen niedermolekularen Kohlenwasserstoffe (Paraffine) Petroläther (Kp. 30°), für die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol und für die hochmolekularen Polymerisate und Kondensate Trichloräthylen verwendet. (Natürlich sind auch andere Kombinationen möglich, etwa Hexan, Toluol und Chloroform.)

Vorbehandlung der Probe.

Die erschöpfende Extraktion mit einem spezifischen Lösungsmittel setzt eine feine Verteilung der Substanz mit einer großen Oberfläche voraus. Es wurde daher folgendes Verfahren ausgearbeitet:

Aus Filterpapier werden Streifen geschnitten, deren Breite sich nach der Länge der Extraktionshülse richtet, in heißem Wasser eingeweicht, angetrocknet, in noch leicht feuchtem Zustand durch einen Walzenpaar aus Rändelmessing gedreht, wodurch sie eine gewellte Struktur erhalten, und vollständig getrocknet. Ein so vorbereiteter Streifen wird an der Oberfläche des in einer Schale vorsichtig erhitzten Bindemittels vorbeigezogen, wobei er von der Unterseite aus getränkt wird, und erkalten gelassen. Nach dem Erstarren wird er zwischen zwei reine, ebenfalls gewellte Streifen gebettet, zu einer Rolle zusammengedreht und in die Hülse geschoben; der Lösungsmittelstrom kann ungehindert durch das sehr poröse Gebilde fließen und die Substanz vollständig extrahieren.

Bitumen wird mit der gleichen Gewichtsmenge Toluol einige Zeit vorher angesetzt, bis eine homogene Lösung entstanden ist, da es auch in der Hitze zu viscos ist, um den Streifen zu tränken.

Für die Vorbereitung von Natursphaltpulver mußte ein besonderes Verfahren ausgearbeitet werden, da eine direkte Extraktion nicht möglich ist, weil die kolloidalen Tonteilchen die Poren des Filters verstopfen. Die in der Literatur angegebenen Methoden sind zeitraubend und ungenau.

Da im Asphalt mehrere kolloidale Systeme nebeneinander bestehen, wird zunächst eine Trennung der beiden Hauptsysteme Ton und Bitumen vorgenommen. Dazu wird eine Lösung von z. B. Trinidad-Asphalt in Toluol mit konz. Sodalösung unter Zusatz eines Schaummittels (z. B. Fewa) geschüttelt; die Tonanteile treten dabei in die Schaumphase über, die nach Abtrennung der Toluollösung mit Alkohol versetzt wird, wodurch der Schaum zerstört und die Tonteilchen ausgefällt werden. Die Bitumenlösung wird noch etwas eingengt und dann zur Tränkung der Streifen verwendet.

### Aufarbeitung der Fraktionen.

Die Extrakte werden nach Abdampfen der Hauptmenge des Lösungsmittels in eine kleine Schale übergeführt und völlig vom Lösungsmittel befreit. Da sich die einzelnen Fraktionen verschieden verhalten, sind sie jede für sich im Vakuum unter Erwärmung aufzuarbeiten. Die gebräuchlichen Exsiccatoren sind hierfür ungeeignet; es wurde daher nach den Anforderungen ein Gerät entwickelt, das Abb. 3 im Schnitt, Abb. 4 in der Gesamtansicht zeigt.

Das Bauelement ist ein Einkochglas der Firma Weck<sup>9)</sup>, dessen sehr genau hergestellte Schiffe die Erzeugung eines ausreichenden Unterdruckes ohne Fettung gestatten. Mit diesem Gerät konnten auch geringe Mengen zähviscöser Substanzen, die in Form ihrer konzentrierten Extrakte in ein kleines Präparatenglas gebracht und darin vom Lösungsmittel befreit wurden, quantitativ gewonnen werden.

### Adsorptionsanalyse.

Ursprünglich war beabsichtigt, die bei der fraktionierten Extraktion erhaltenen Substanzen chromatographisch zu untersuchen. Doch erschien es im Laufe der Untersuchungen wegen der Vielfalt der dabei auftretenden Erscheinungen zweckmäßiger, zunächst eine einfachere Adsorptionsmethode anzuwenden. So wurden für eine Chromatographie der Teere und Bitumina nur die günstigsten Arbeitsbedingungen festgelegt, die im Anschluß an diesen Abschnitt kurz geschildert werden.

Als Adsorptionsmittel für die Versuche wurde, um den im Straßenbau vorliegenden Verhältnissen möglichst nahe zu bleiben, ein silicatisches Material verwandt, u. zw. Tonsil AC, eine aktivierte bayrische Bleicherde, die eine erheblich größere Adsorptionsfähigkeit gegenüber Teeren und Bitumina besitzt als Floridin, eine natürliche Fullonerde.

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu Fürst, „Verwendung von Einkochgläsern aus feuerfestem Glas in Laboratorien“, Chem. Fabrik 14, 297 [1941].

Eine künstliche Aktivierung kann einmal durch Behandlung mit Mineralsäuren erzielt werden, wobei neben einem Basenaustausch durch H<sup>+</sup>-Ionen eine Herauslösung basischer Komponenten stattfindet, zum anderen durch vorsichtige Entwässerung, die eine zunehmende Acidität, d. h. Tendenz zur Salzbildung und Adsorption basischer Stoffe, bewirkt. Dabei wird aus den endständigen OH-Gruppen der Kiesel- und Aluminiumsäuren Wasser abgespalten, wodurch sich starke Restvalenzfelder bilden, die besonders die Adsorption von Kolloiden günstig beeinflussen. Damit ist die Adsorption von Teeren und Bitumina hinreichend erklärt<sup>6)</sup>.

Um den Einfluß des Wassergehaltes auf die Aktivität zu untersuchen, wurden einige Substanzen mit Floridin und Tonsil behandelt; dabei wurden diese einmal im lufttrocknen, einmal im entwässerten Zustand angewandt. Zur Entwässerung wurden sie 2 h im Trockenschrank auf 120–130° erhitzt und anschließend noch einige Stunden im Vakuum bei etwa 30° aufbewahrt.

Für die Auswahl des Adsorptionsmediums sind die gleichen Gesichtspunkte maßgebend wie für die der Extraktionsmittel. Darüber hinaus ist noch zu beachten, daß die Adsorptionswirkung nicht nur durch Wasser, sondern auch durch andere Lösungsmittel mit mehr oder weniger basischem Charakter beeinträchtigt wird. Dies gilt besonders für Alkohole, die zwar schlechte Adsorptionsmedien, dagegen gute Trennungsmittel sind.

#### Arbeitsweise.

Eine kleine Substanzmenge wird in dem Lösungsmittel gelöst, mit dem sie extrahiert worden war.

Zu den Lösungen wird nun so lange Adsorptionsmittel gegeben, bis sich nach dem Umschütteln ein Bodenkörper rasch absetzt. Dieser Sättigungspunkt ist deutlich ausgeprägt und reproduzierbar mit einer Klärung und Farbaufhellung der Lösung verbunden (1. Stufe). — Bei einigen Teerfraktionen kann mit Tonsil noch eine Entfärbung der überstehenden klaren, aber noch gefärbten Lösung erreicht werden (2. Stufe). Die Adsorbate der zweiten Stufe können zum größten Teil wieder ausgewaschen werden, sind also irreversibel adsorbierbar. Aus den Filtraten wird das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert und die Substanz im Exsiccator völlig vom Lösungsmittel befreit. Aus der Differenz ihres Gewichtes zur Einwaage wird der Gesamtadsorptionsgrad berechnet. Der Bodenkörper wird auf einer Porzellannutsche über einer Schicht Adsorbens abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Die Adsorbate aus Petroläther werden zunächst mit Benzol, dann mit Tri ausgewaschen, die Adsorbate aus Benzol mit Tri. Die Extrakte werden sorgfältig vom Lösungsmittel befreit und gewogen. Danach werden die reversiblen und irreversiblen Adsorbate berechnet.

Die einzelnen Produkte werden unter der Analysenquarzlampe betrachtet. Dazu wird eine kleine Menge Substanz in Benzol oder Tri gelöst und unter der Lampe auf die Mitte eines Rundfilters getropft, das auf einem etwas größeren Uhrglas liegt. Sobald sich die Lösung durch die Capillarwirkung bis zum Rand verteilt hat, werden noch einige Tropfen reines Lösungsmittel auf die Mitte des Filters gegeben, bis dort die Fluoreszenzfarbe des reinen Lösungsmittels auftritt. Damit hat man eine kontinuierliche Folge von Konzentrationen, die meist verschiedene Farben zeigen. Die trockenen Papiere werden in Cellophanbeuteln aufbewahrt. Diese Fluoreszenzkartei leistet bei der Einordnung und beim Vergleich der isolierten Substanzen wertvolle Dienste.

#### Die chromatographische Methode.

Bei der Apparatur wurden, soweit möglich, Schliffverbindungen verwendet, einmal weil Gummi- und Korkstopfen von den Lösungsmitteln stark angegriffen werden und von den Lösungen nicht zu reinigen sind, sodann, weil mit einem geringen definierten Unterdruck (560 mm) gearbeitet werden sollte (Abb. 5). Auf dem Adsorptionsrohr steckt das Vorratsgefäß, dessen einer Teil reines Lösungsmittel, dessen anderer die Lösung enthält. Die trocken eingerüttelte Säule kann so nach Anlegen von Unterdruck zunächst mit dem Lösungsmittel durchfeuchtet, sodann mit der Lösung beschickt und anschließend wieder mit dem Lösungsmittel ausgewaschen werden, während in dem freien Vorratsgefäß schon wieder ein Elutionsmittel (Trennungsmittel) bereitgestellt werden kann.

Um zu vermeiden, daß die Säule bei Anlegen von Unterdruck zusammensackt oder sich Schluchten zwischen Adsorbens und Glaswand bilden, in denen die Lösung vorausseilt, wird die innere Glaswand durch Anätzen aufgeraut. Die Filtrate werden durch eine Spinne oder in einem Wittschen Topf aufgeteilt. Das Adsorptionsrohr erhält in seinem unteren Teil eine Einschnürung, auf die ein kleiner Glaspilz gelegt wird. Darüber kommt noch eine Schicht langfasriger Watte.

Die Herstellung einer gleichmäßigen Säule bereitet erfahrungsgemäß einige Schwierigkeiten. Da das Material trocken eingerüttelt werden soll, wird ein in den oberen Schliff des Adsorptionsrohres passender Blechtrichter verwendet, in dem etwas unterhalb des oberen Randes ein weinmaschlages Drahtgewebe eingelötet ist, durch das das Adsorbens eben leicht durchfallen kann. Etwas Adsorbens wird nun auf das Gewebe gegeben und die Rohrwand unter Drehen des Rohres mit einem Gummischlegel in Höhe des niederfallenden

Adsorbens beklopft. Das in feinem Regen niederfallende Material wird dadurch sogleich festgerüttelt. Auf die geebnete Oberfläche wird eine genau passende Scheibe Filtrierpapier gelegt.

Bekanntlich wird der Vorteil eines feinkörnigen Materials, nämlich seine große Oberfläche, deren Wirksamkeit im Gebiet größter Feinheit sogar sprunghaft ansteigt, durch einen unerträglich hohen Strömungswiderstand aufgehoben. Man kann nun durch Kombination zweier Kornstufen in einem bestimmten scharf definierten Verhältnis eine Mischung mit einem Hohlraumminimum herstellen, die unter den — durch die Korngröße gegebenen — Bedingungen die größte aktive Oberfläche mit der größten Durchlaufgeschwindigkeit vereint.

Für Floridin z. B. liegt die günstigste Zusammensetzung bei 30 % XXF und 70 % XS. — Tonsil kann seiner Feinkörnigkeit wegen überhaupt nicht direkt verwendet werden; dagegen kommt man zum Ziel, wenn man zwei Kornstufen eines reinen Quarzsandes (Bruchsand) mit Tonsil schüttelt, das nicht adsorbierte Tonsil absiebt und die Kornstufen im günstigsten Verhältnis mischt.

Wie bereits erwähnt, sind für die Durchführung der Adsorptionsversuche zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Wege möglich, je nachdem, ob man bei der Aufteilung des Bindemittelkomplexes von dem Lösungsmittel mit geringster oder von dem mit größter Lösefähigkeit ausgeht. Abb. 1 und 2 geben die beiden Möglichkeiten schematisch wieder. Ausführliche Analysenbeispiele finden sich in der Dissertation von Dr. Eicke, Leipzig 1940, sowie Teer u. Bitumen 39, 113 [1941].

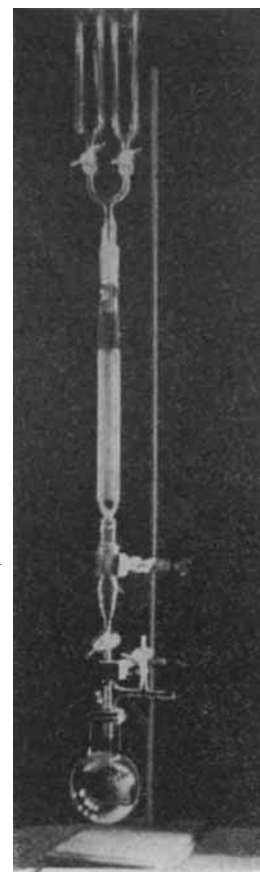


Abb. 5  
Adsorptionsapparat.

#### Zusammenfassung.

Auf eine Identifizierung bzw. Analyse der isolierten Substanzen wurde grundsätzlich verzichtet. Mit Rücksicht auf das praktische Ziel dieser Versuche sollte lediglich zunächst festgestellt werden, ob die Adsorptionsaffinität, also eine chemische Eigenschaft, der Bindemittel bzw. einzelner ihrer Bestandteile als wesentlicher Faktor bei der Aufstellung einer Hypothese über die Ursachen der Haftfestigkeit einzusetzen ist. Diese Frage ist unbedingt zu bejahen. Auch die zweite gestellte Aufgabe, nämlich die Eignung der Adsorptionstechnik für ein praktisch anwendbares Prüfverfahren zu erweisen, kann im Prinzip als gelöst angesehen werden.

Im einzelnen lassen sich die Untersuchungsergebnisse in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Es bestehen offenbar gewisse Zusammenhänge zwischen Adsorption und Fluoreszenz. Man kann sie etwa so beschreiben:

- a) Die nicht adsorbierten Substanzen sind im gewöhnlichen Licht farblos, fluorescieren jedoch im UV-Licht lebhaft blau bis blaugrün.
- b) Die reversibel adsorbierbaren Substanzen sind in verdünnten Lösungen grün, in konzentrierten gelb bis orange, im lösungsmittelfreien Zustand dunkelrot. Im UV-Licht fluorescieren die mit Benzol abtrennbaren Adsorbate gelb, die mit Tri abtrennbaren braun.
- c) Die irreversibel adsorbierbaren Substanzen fluorescieren nicht. Die Adsorbate sehen braun bis violett aus, wobei die braunen Stoffe leichter adsorbiert werden.

2. Die verwendeten Bleicherden unterscheiden sich deutlich in ihrer Adsorptionsfähigkeit. Lufttrockenes Tonsil adsorbiert so stark wie entwässertes Floridin, während entwässertes Tonsil noch Substanzen adsorbiert, die mit Floridin nicht entfernt werden können.

Mit der Entwässerung wird nicht nur die wirksame Oberfläche vergrößert, was sich an einem geringeren Verbrauch an Adsorbens bei gleicher Substanzmenge zeigen müßte,

<sup>6)</sup> Über das Verhalten der künstlich aktivierten sowie der natürlichen Bleicherden vgl. Carlsoln u. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 858, 863 [1938]; Carlsoln, diese Ztschr. 51, 466, (89) [1938].

sondern mit entwässertem Material können überhaupt andere Substanzen als mit lufttrockenem Material adsorbiert werden.

Die beobachteten Unterschiede im Adsorptionsvermögen sind so groß, daß die Forderung berechtigt ist, bei Veröffentlichung von Adsorptionsanalysen als Adsorbens nicht einfach „Bleicherde“ anzugeben, sondern die verwandte Bleicherde nach Herkunft und Vorbehandlung zu kennzeichnen und ihren Wassergehalt anzugeben.

3. In stark verdünnten Lösungen kann man auffällige Primäreffekte der Adsorption beobachten. Die gleiche Erscheinung tritt auch in der Chromatographie auf, wo die obere Zone der Säule beim Eintritt der Lösung — wo das Adsorbens also noch im Überschuß ist — stark gefärbt wird. Die Zone wandert mit der Zeit nach unten und verschwindet oder wird von anderen Substanzen überholt.

4. Die isolierten Substanzen haben fast durchweg einen angenehmen blumigen bis herben Geruch.

5. Die nicht oder reversibel adsorbierbaren Substanzen neigen zur Kristallisation und zeigen sehr reine Fluoreszenzfarben. Damit wird indirekt bestätigt, daß vorwiegend kolloidale Substanzen adsorbiert werden, u. zw. irreversibel. Nach ihrer Entfernung können die nicht oder reversibel adsorbierten Substanzen auskristallisieren.

6. Das kolloidale System der Teere ist bedeutend instabiler als das der Bitumina. Analytisch betrachtet heißt das, daß die Teere leichter zu zerlegen sind als die Bitumina. Auch die Verharzung, die man fast hätte quantitativ verfolgen können, spricht dafür, daß einzelne Bestandteile offenbar in einem ungesättigten, vielleicht sogar radikalartigen Zustand vorliegen und sich im Laufe der Zeit polymerisieren oder kondensieren.

Mit drei spezifischen Lösungsmitteln und einer Bleicherde konnten aus einem Teer sechs chemisch voneinander verschiedene Substanzen gewonnen werden; dazu kommen drei irreversible Adsorbate und zwei Kristallisate. Aus Bitumen ließen sich unter gleichen Bedingungen höchstens fünf Substanzen isolieren.

7. Die Anwesenheit unlöslicher Bestandteile im Teer, die wahrscheinlich aus hochmolekularen, stark dehydrierten Kohlenwasserstoffen bestehen, wurde bestätigt.

8. Nach den bisherigen Beobachtungen besteht keine Aussicht, durch Fluoreszenzanalyse Teer neben Bitumen direkt nachzuweisen. Die Schwierigkeit liegt darin, daß sowohl Teer als auch Bitumen die gleichen stark fluoreszierenden gesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten. Dagegen ist eine Unterscheidung möglich, wenn man die betreffenden Kohlenwasserstoffe durch Extraktion mit Petroläther vorher entfernt. Infolge der Stabilität des kolloidalen Systems des Bitumens werden diese aus dem Bitumen nicht

restlos extrahiert, im Gegensatz zu den Teeren. Daher fluorescieren die Teere nach der Extraktion mit Petroläther gelb bis braun, die Bitumina jedoch blau bis grün.

Diese Beobachtungen stimmen im wesentlichen mit den von *Macht*<sup>7)</sup> veröffentlichten überein, wonach die bei der Destillation erhaltenen ersten Fraktionen der Teere und Bitumina blau fluorescieren, während die späteren durch den zunehmenden Gehalt an gelb fluoreszierendem Anthracen mehr grüne Töne zeigen. Die durch Petroläther ausfällbaren Asphaltene fluorescieren in braunen Tönen, die Carbene und Carbide nicht mehr.

9. Die Behauptung, daß das Haftfestigkeitsproblem vor allem ein Adsorptionsproblem ist, besteht zu Recht. Somit dürfte auch eine topochemische Untersuchungsmethode die größten Aussichten für eine erfolgreiche Behandlung dieses Problems bieten.

10. Aus dem Verhalten eines Bindemittels gegenüber einem aktivierten silicatischen Adsorptionsmaterial lassen sich wertvolle Rückschlüsse auf seine Eignung für den Straßenbau ziehen. Man kann sogar sagen, daß die Adsorptionsanalyse das schärfste Ausleseverfahren bei der Prüfung eines Bindemittels darstellt, denn es leuchtet ein, daß z. B. Bestandteile eines Teeres, die von einem zur Adsorption sehr geeigneten Material nicht adsorbiert werden, von einem inaktiven Material erst recht nicht festgehalten werden.

11. Die charakteristischen Unterschiede zwischen Teeren und Bitumina hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Bleicherde weisen neue Wege, um die Straßenteere in ihren Eigenschaften den Bitumina anzugleichen und ihnen somit einen größeren Verwendungsbereich zu schaffen.

Darüber hinaus bietet die Adsorptionsanalyse der Teere und Bitumina die Möglichkeit, auch auf rein wissenschaftlicher Basis die Erkenntnisse über Aufbau und Zusammensetzung der so schwierig zu behandelnden Stoffkomplexe zu vertiefen und zugleich der Adsorptionsanalyse, insbes. der Chromatographie, die ihren Wert für die chemische Untersuchungsmethodik schon so vielfältig unter Beweis gestellt hat, ein neues Anwendungsgebiet zu erschließen. *Eingeg. 2. April 1941. [A. 37].*

<sup>7)</sup> Erdöl u. Teer 7, 225 [1931].

## Berichtigung.

In der Arbeit von *Jensen* über das *Clusius-Dickelsche* Trennrohr muß Formel (5) auf S. 407 folgendermaßen lauten:

$$\int_{-Ax/2}^{+Ax/2} \rho v_z \cdot dx \cong \rho \int_{-Ax/2}^{+Ax/2} v_z dx = 0$$

## NEUE BÜCHER

**Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker.** Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. Von H. Sirk. 268 S., 126 Abb. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. Pr. geb. RM. 12,—.

Das vorliegende Buch von *Hugo Sirk* ist der Niederschlag einer langjährigen Lehrerfahrung auf dem Gebiete der Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, einer Einführung, die schon der Referent selber vor einer Reihe von Jahren als Student in den *Sirkschen* Vorlesungen und Übungen mitgemacht hat. Einem derartigen Versuch gegenüber, die jungen Naturwissenschaftler ohne „überflüssige“ Mühe in die für ihr Fachstudium notwendigen Anfangsgründe der Mathematik einführen zu wollen, kann man zweierlei Standpunkte einnehmen: In dem einen Falle hebt man hervor, daß es praktisch unmöglich ist, durch leichte und verständliche Darstellungsweise unter bewußter Vermeidung aller Schwierigkeiten jemanden so weit auszubilden, daß er dann selbst produktiv das Gelernte weiter verwenden kann. Im anderen Falle stellt man geringere Ansprüche und meint, es ist schon viel damit gewonnen, wenn der Chemiker oder Naturwissenschaftler in der Lage ist, gegebene Ableitungen zu verstehen und rechnerisch zu verfolgen.

Wenn man sich dem letzteren Standpunkt anschließt, so kann man das Buch von *Sirk* jedem Chemiker wärmstens empfehlen. Schon nach den ersten Kapiteln geht der Autor dazu über, das Elementare praktisch anzuwenden. Der Referent hat sich durch viele Stichproben überzeugt, daß man die Lösungen der Fragen mit dem geringstmöglichen Aufwand erhält und oft auf wesentlich einfacherem Wege als in anderen Lehrbüchern. Ferner ist es ein Vorzug des Buches, daß jede spezielle Frage eine in sich abgeschlossene Behandlung erfährt, so daß man nach dem Studium der allerersten

Kapitel die einzelnen Unterabteilungen für sich gesondert in beliebiger Reihenfolge vornehmen kann.

Besonders der Chemiker wird vom *Sirkschen* Buche viel Nutzen haben, da praktisch alle Gleichungen, die für die Grundlagen der physikalischen Chemie wichtig sind und zu mathematischer Behandlung einladen — wie z. B. Adiabate, Kreisprozeß, *van der Waalsche* Gleichung, Dipolmomente, Reaktionsgeschwindigkeiten usw. — so abgeleitet und dargestellt werden, daß dabei gleichzeitig das mathematische und das physikalische Moment zu ihrem Recht kommen. Der Autor hat die sich gestellte Aufgabe restlos gelöst. *Harteck. [BB. 96.]*

**Höhere Mathematik für den Praktiker.** Von G. Joos u. Th. Kaluza. An Stelle einer 6. Aufl. des Lehrbuches der Differential- und Integralrechnung von H. A. Lorentz. 2. verb. Aufl. 368 S., 85 Abb. J. A. Barth, Leipzig 1940. Pr. geb. RM. 23,—, geb. RM. 24,50.

Während das soeben besprochene Buch von *Sirk* sich an Anfänger, insbesondere an Chemiker wendet, tut dies das Buch von *Joos-Kaluza* nicht, sondern es will dem Praktiker, dem Physiker und Ingenieurwissenschaftler die Grundlagen seines gesamten mathematischen Rüstzeugs vermitteln und ihn zu selbständiger Anwendung befähigen. Hierzu soll der Leser auf möglichst einfachem Wege mit den Rechenregeln und deren Ableitungen und Anwendungen vertraut gemacht werden. Es wird alles vermieden, was den Autoren als reine Axiomatik erscheint. Der Erfolg spricht auf jeden Fall für das Buch, denn knapp drei Jahre nach der ersten Auflage liegt nunmehr die zweite vor. Der Referent hat sich durch zahlreiche Stichproben überzeugt, daß man sich schnell und erfolgreich über die einzelnen Fragen und Probleme orientieren kann. Besonderen Nutzen dürften die „Praktiker“ von diesem Buche ziehen, die sich auch schon anderweitig mit einer mehr axiomatischen Darstellung der Materie vertraut gemacht haben. *Harteck. [BB. 97.]*