

Verlust an immobilisiertem Lösungsmittel begleitet, da sie eintritt unter Aufrechterhaltung eines großen Teiles der Adsorptionsschicht, mittels welcher die dynamische Bindung der Kolloidteilchen mit dem Lösungsmittel hergestellt wird.

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle meinen Mitarbeitern Frau N. Tumanovitsch und Frl. E. Schakun für ihre Hilfe bei der Ausführung des experimentellen Teiles dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Betrachtungen über die rheologischen Eigenschaften von Asphaltbitumina und Arbeitshypothesen über die innere Struktur dieser Produkte.

Von J. Ph. Pfeiffer und P. M. van Doormaal.

(Laboratorium der N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Amsterdam.)

(Eingegangen am 15. Juni 1936.)

Das technische Anwendungsgebiet der Asphaltbitumina ist nahezu unbegrenzt. Abgesehen vom Straßenbau, finden sie in der Industrie für zahlreiche andere Zwecke Verwendung, so z. B. für die Herstellung von Dachpappe, Papier und Textilwaren, Kabeln, Briketts, Rohrschutzmassen, bituminösen Anstrichfarben usw. Auch beim Wasserbau haben sie in den letzten Jahren mehr und mehr Eingang gefunden. Eine gründliche Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Asphaltbitumina ist daher unbedingt erforderlich.

Vor allem ist es für die Bitumenhersteller unerlässlich, die Faktoren zu kennen, die das physikalische und chemische Verhalten dieser Produkte beherrschen, nicht nur vom Verkaufstandpunkt aus, sondern weil sie auch imstande sein müssen, den Raffinerien Ratschläge bezüglich zweckmäßiger Fabrikationsverfahren zu geben.

Ogleich die genaue Kenntnis der inneren Struktur der Asphaltbitumina von großer Wichtigkeit ist, so wissen wir doch im allgemeinen noch wenig darüber. Der Grund dafür dürfte vielleicht darin zu suchen sein, daß die Asphaltbitumina, die als Verdampfungs- oder Reaktionsrückstände aus Rohöl gewonnen werden — also aus Stoffen, die äußerst komplizierte Kohlenwasserstoffmischungen darstellen — möglicherweise ein noch verwickelteres System molekularer Typen bilden, das verhältnismäßig wenigen physikalischen Untersuchungsmethoden zugänglich ist, und das bisher praktisch allen chemischen Untersuchungsmethoden Trotz geboten hat.

Auch die geringe chemische Reaktivität, die die Asphaltbitumina für zahlreiche technische Anwendungen gerade besonders geeignet macht, ist für die erfolgreiche Anwendung vieler chemischer Analysemethoden verantwortlich. Andererseits haben die technischen Spezifikationen, die für bestimmte Eigenschaften der Bitumina aufgestellt

worden sind, den physikalischen Untersuchungsmethoden größeres Gewicht verliehen.

Das Laboratorium der N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Amsterdam, hat in dieser Richtung eingehende Untersuchungen angestellt, von denen wir nachstehend einige Resultate geben.

NB. Die Kenntnisse, die mit Bezug auf die in diesem Aufsatz behandelten Fragen bisher gewonnen wurden, haben noch keine eindeutige Form angenommen. Die Verfasser wünschen daher auch nicht, daß die hier entwickelten Hypothesen als ein geschlossenes Ganzes angesehen werden, sondern nur als mehr oder weniger annähernde Arbeitshypothesen, die in Zukunft noch Änderungen unterworfen sind und die für die allgemeine Information von Produzent und Abnehmer gleichgroße Wichtigkeit besitzen.

1. Kapitel: Klassifikation der Asphaltbitumina auf Grund ihrer rheologischen Eigenschaften.

Da bei beinahe allen technischen Anwendungen von Asphaltbitumen das Material einerseits bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur verarbeitet werden muß, während man von ihm andererseits nach dem Abkühlen eine bestimmte Härte verlangt, ist es natürlich, daß physikalische Laboratoriumsuntersuchungen sich hauptsächlich mit Problemen beschäftigen, die die Viskosität und die Veränderungen dieser Eigenschaft als eine Funktion der Temperatur betreffen.

Der große Temperaturmeßbereich, über den sich die Viskositätsmessungen wegen der großen Verschiedenartigkeit der Bitumenanwendungen und wegen des großen Härteunterschiedes der verschiedenen Sorten erstrecken müssen, macht es erforderlich, Viskositäten von 1—10¹⁰ Poisen zu messen. Mit Rücksicht auf diese weitauseinanderlaufenden Größen sind die Viskositäten auf verschiedene Weise zu bestimmen.

R. N. J. Saal (1, 2) hat eine Übersicht über verschiedene Verfahren zur Bestimmung der

absoluten Viskosität zusammengestellt, bei der die nach den verschiedenen konventionellen Methoden erhaltenen Resultate zu Viskositätswerten (η) in Poisen reduziert hat. Da bei einer großen Anzahl Bitumina Erscheinungen, wie z. B. Plastizität, Elastizität und Thixotropie beobachtet wurden, ist die Umrechnung in den betreffenden Fällen nur als eine ungefähre zu betrachten.

Asphaltbitumina, die sich gänzlich oder praktisch gänzlich wie rein viskose Flüssigkeiten verhielten, ergaben die folgenden Beziehungen:

a) Penetrationsprobe

$$\eta = \frac{5,13 \cdot 10^9}{\text{Pen.}^{1,93}} \text{ Poisen.}$$

b) Viskosität beim Schmelzpunkt R. & K.

$$\eta = \text{etwa } 1,2 \cdot 10^4 \text{ Poisen.}$$

Aus diesen beiden Formeln ergibt sich, daß die Penetration beim Schmelzpunkt R. & K. etwa 800 beträgt. Wie wir später sehen werden, ist dieser Wert, was Größenordnung betrifft, auch durch Untersuchungen an Asphaltbitumina, die vom rein viskosen Typ abweichen, bestätigt worden.

Für die praktische Brauchbarkeit eines Klassifikationssystems ist es jedoch erforderlich, daß es auf Routine-Bestimmungen beruht, da Messungen der absoluten Viskosität zu zeitraubend sind.

Bei einer großen Anzahl technischer Anwendungen bilden die Konsistenzänderungen zwischen 0° C und der Temperatur des Schmelzpunktes R. & K. einen äußerst wichtigen Faktor für die Beurteilung der Brauchbarkeit des

Asphaltbitumens. Da die Konsistenz der gebräuchlichen Bitumensorten innerhalb dieses Temperaturgebietes gewöhnlich angedeutet wird durch die Penetration und die Temperatur des Schmelzpunktes R. & K. (die Bestimmungen dieser beiden Werte sind jetzt allgemein in die Bitumenanalyse aufgenommen worden), haben wir versucht, Asphaltbitumina zu charakterisieren an Hand der Werte, die für die Penetration bei verschiedenen Temperaturen und für den Schmelzpunkt R. & K. gefunden wurden.

Wir gingen dabei von der Erwägung aus, daß bei einer nicht zu hohen Temperatur (z. B. etwa 60° C) der Logarithmus der Penetration im allgemeinen eine lineare Funktion der Temperatur ist, so daß

$$\log \text{Pen.} = K_1 + \alpha t. \quad (1)$$

In dieser Gleichung stellt α die Temperaturempfindlichkeit dar; je nach der Größe von α wird das Bitumen als mehr oder weniger temperaturempfindlich bezeichnet. K_1 , das den Logarithmus der Penetration bei 0° C darstellt, wird durch die Härte und demzufolge durch den Destillationsgrad des Bitumens bestimmt.

In Fig. 1 sind die Penetration-Temperatur-Linien (gezogene Linien) einer Anzahl mit Dampf destillierter mexikanischer Bitumina gegeben.

Aus diesem Diagramm ist ersichtlich, daß die Penetration-Temperatur-Linien von Sorten verschiedener Härte, die mittels einfacher Dampfdestillation aus demselben Grundstoff hergestellt wurden, eine leichte Konvergenz zeigen in dem Sinne, daß in der Richtung der härteren Sorten der Winkel α , und damit die Temperaturempfindlichkeit, etwas kleiner wird.

Außerdem wird die Konsistenz der verschiedenen mexikanischen Asphaltbitumina bei der Temperatur des Schmelzpunktes R. & K. ungefähr durch den Penetrationswert von 800 ausgedrückt; mit anderen Worten, wenn in Figur 1, in der die Penetration im Vergleich zu der Temperatur von Bitumina verschiedener Härte ausgeworfen worden ist, Punkte eingezeichnet werden, deren Ordinate die Penetration = 800 und deren Abszisse die Temperatur des Schmelzpunktes R. & K. ist, dann befinden sich diese Punkte ungefähr in einer Linie mit den bei einer niedrigeren Temperatur bestimmten Penetrationswerten.

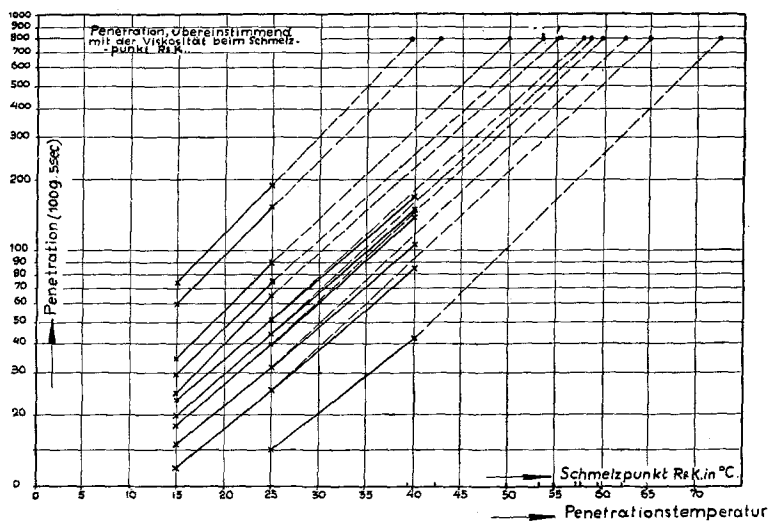


Fig. 1. Penetrationskurven einiger mexikanischer dampfdestillierter Bitumina (aus demselben Grundstoff).

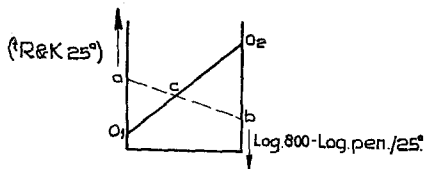
Fig. 2, die sich sowohl auf eine Anzahl Bitumina von normaler Temperaturempfindlichkeit als auch auf einige Bitumen mit sehr niedriger Temperaturempfindlichkeit bezieht, zeigt, daß auch bei diesen stark geblasenen Bitumina die Temperatur des Schmelzpunktes R. & K. mit einem konstanten Penetrationswert von etwa 800 übereinstimmt. Es kann daher angenommen werden, daß bei den meisten Asphaltbitumina die lineare Beziehung zwischen $\log \text{Pen.}$ und Temperatur annähernd gültig bleibt bis zu den Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes R. & K.

Gleichung (I) gilt daher sowohl für die Penetrationstemperatur von 25°C als auch für die Temperatur des Schmelzpunktes R. & K., so daß (3)

$$\log 800 - \log \text{Pen.}/25^\circ \text{C} = \alpha (t_{R\&K} - 25^\circ \text{C}). \quad (\text{II})$$

Wenn daher für alle Bitumina von verschiedener Härte, jedoch von derselben Temperaturempfindlichkeit α , eine Kurve ausgeworfen wird, die die Beziehung zwischen der Penetration bei 25°C und dem übereinstimmenden Schmelzpunkt R. & K. darstellt und in der $(\log 800 - \log \text{Pen.}/25^\circ \text{C})$ auf der Ordinate und $(t_{R\&K} - 25^\circ \text{C})$ auf der Abszisse eingezeichnet ist, dann erhält man eine gerade Linie, deren Neigung unmittelbar die Temperaturempfindlichkeit des Materials zeigt.

Werden nun $(\log 800 - \log \text{Pen.}/25^\circ \text{C})$ und $(t_{R\&K} - 25^\circ \text{C})$, wie in nachstehender Skizze dargestellt, in entgegengesetzter Richtung in bestimmtem Abstand voneinander auf zwei parallelen Skalen eingezeichnet



und die Penetration b des untersuchten Bitumens mit dem übereinstimmenden Schmelzpunkt R. & K. a verbunden, dann kreuzt die Linie $a b$ die Linie $O_1 O_2$, die die Nullpunkte der Temperatur- und Penetrationsskalen verbindet, in Punkt c , der so gelegen ist, daß

$$\frac{O_2 c}{O_1 c} = \frac{O_2 b}{O_1 a} = \frac{\log 800 - \log \text{Pen.}/25^\circ \text{C}}{t_{R\&K} - 25^\circ \text{C}} = \alpha.$$

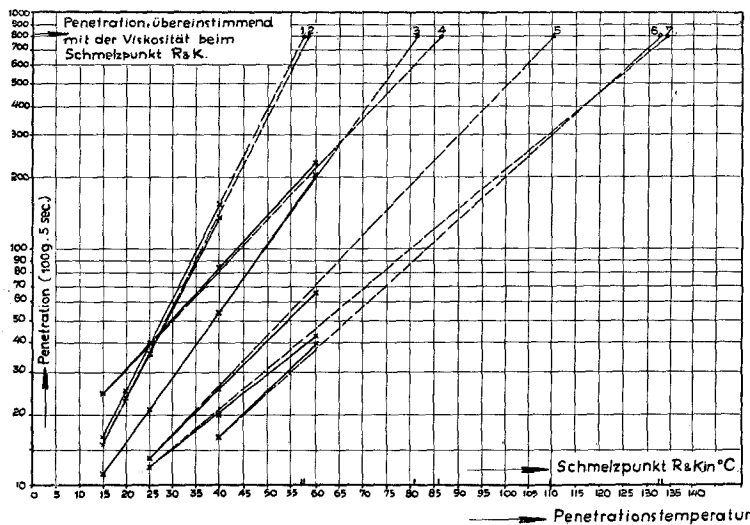


Fig. 2. Penetrationskurven von zwei Asphaltbitumina mit normaler Temperaturempfindlichkeit (1 und 2) und von fünf Bitumina (3, 4, 5, 6 und 7) von niedriger Temperaturempfindlichkeit.

Die Lage des Punktes c auf der Linie $O_1 O_2$, die für alle Bitumina von verschiedener Härte, jedoch von derselben Temperaturempfindlichkeit, gleich ist (bei diesen Sorten ist α konstant), ist daher für die Temperaturabhängigkeit der Penetration des Bitumens charakteristisch. In dem beiliegenden Nomogramm (Fig. 3) ist auf der Linie $O_1 O_2$ eine Verteilung angebracht. Der Nullpunkt dieses „Index-Nomogramms“ stimmt überein mit der Temperaturempfindlichkeit der nicht zu harten mit Dampf destillierten mexikanischen Bitumina (z. B. $t_{R\&K} = 40^\circ \text{C}$, $\text{Pen.}/25^\circ \text{C} = 200$). Die Bitumina mit einer höheren Temperaturempfindlichkeit als die mit Index 0 haben einen negativen, die mit einer niedrigeren Temperaturempfindlichkeit einen positiven Index.

In diesem Nomogramm hat ein Bitumen mit hoher Temperaturempfindlichkeit bei $t_{R\&K} = 38,5^\circ \text{C}$ und $\text{Pen.}/25^\circ \text{C} = 146$ einen Index von $-2,0$, ein Bitumen mit niedriger Temperaturempfindlichkeit, $t_{R\&K} = 85^\circ \text{C}$ und $\text{Pen.}/25^\circ \text{C} = 36$, einen Index von $+4,2$.

Sind erst einmal die verschiedenen Grade von Temperaturempfindlichkeit auf der Indexlinie vermerkt, dann können die einen konstanten Index andeutenden Linien (die Isoindex-Linien) in ein Penetration-Schmelzpunkt-Diagramm eingezeichnet werden (Fig. 4).

Aus Gleichung (II) folgt nun, daß diese Linien im Punkt $\text{Pen.} = 800$ und $t_{R\&K} = 25^\circ \text{C}$ zusammenlaufen, während sie mit Bezug auf die Schmelzpunktachse asymptotisch sind.

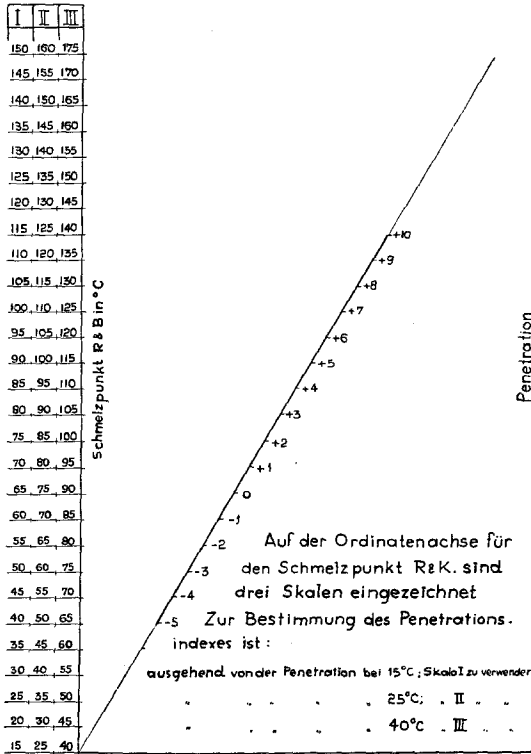


Fig. 3. Diagramm zur Bestimmung des Penetrationsindex von Asphaltbitumina.

Auf Grund der Unterschiede in der Temperaturempfindlichkeit können die Asphaltbitumina in drei Klassen eingeteilt werden, die ineinander übergehen und deren Grenzen mehr oder weniger willkürlich gewählt worden sind.

1. Die Klasse mit Index zwischen -1 und +1: der „N-Typ“. Diese Klasse umfaßt die meisten der mit Dampf destillierten Bitumina (wie z. B. das mexikanische Bitumen), die gewöhnlich im Straßenbau Verwendung finden; diese werden daher manchmal auch „Normalbitumina“ genannt.

2. Die Klasse, deren Index unter -1 liegt: der „Z-Typ“. Dieser Typ wird auch manchmal mit dem Namen „Kohlenteerpech-Typ“ bezeichnet. In Übereinstimmung mit den Kohlenteerpechen sind auch die Erdöl-Bitumina dieses Typs sehr temperaturempfindlich und im allgemeinen auch sehr spröde.

3. Die Klasse mit einem Index höher als +1: der „R-Typ“. Abgesehen von ihrer niedrigen Temperaturempfindlichkeit zeichnen sich diese Bitumina im allgemeinen durch geringe Sprödig-

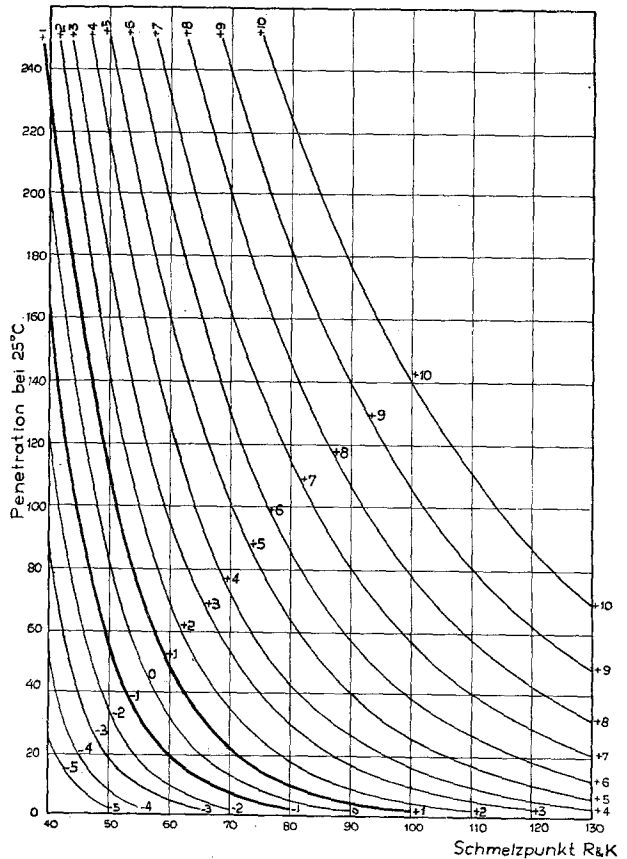


Fig. 4. Einteilung der Asphaltbitumina in verschiedene Typen, nach der Beziehung zwischen der Penetration bei 25° C und dem Schmelzpunkt R. & K.

keit aus. Da die meisten der geblasenen Bitumina in diese Klasse fallen, wird dieser Typ manchmal auch als der „geblasene Typ“ bezeichnet.

Es sei hier bemerkt, daß weder alle durch einfache Destillation gewonnenen Bitumina dem Normaltyp angehören, noch alle geblasenen Bitumina dem R-Typ. Es gibt geblasene Bitumina des Z-Typs bzw. des Normaltyps, während man andererseits sowohl den Z-Typ als auch den R-Typ unter den destillierten Bitumina antrifft.

2. Kapitel: Allgemeine Hypothesen, aufgestellt mit Bezug auf die Fließeigenschaften der Asphaltbitumina.

Bevor wir unsere Betrachtungen über die Viskosität von Asphaltbitumen fortsetzen, möchten wir hier erst näher auf die bei der Beschreibung der Fließeigenschaften verwendete Nomenklatur eingehen.

In 1934 veröffentlichte Houwink (4) eine Übersicht über die verschiedenen Fälle, die sich,

vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet, ergeben können. Er gibt dabei die folgende Beweisführung: Wenn $\frac{dv}{dy}$ das Geschwindigkeitsgefälle ist und τ die Schubspannung, dann kann, wie die Erfahrung lehrt, der Verlauf der $\frac{dv}{dy} - \tau$ -Funktion im allgemeinen dargestellt werden durch ein Diagramm vom Typus der Fig. 5a. Ferner ist er der Meinung, daß das Geschwindigkeits-Schubspannungs-Diagramm für die Fließeigenschaften des betreffenden Materials charakteristisch ist und die Grundlage bilden kann für die Analyse von Deformationsprozessen, insoweit diese auf das Fließen zurückgeführt werden können.

Houwink weist darauf hin, daß eine allgemeine Beziehung zwischen $\frac{dv}{dy}$ und τ durch die folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$\frac{dv}{dy} = \psi (\tau - f)^n.$$

In vier Geschwindigkeits-Schubspannungs-Diagrammen (Fig. 5b—5e) zeigt er die Möglichkeiten, die sich aus der obigen Formel ableiten lassen.

Die in den Figuren 5d und 5e dargestellten Fließerscheinungen beziehen sich auf Stoffe, die unter dem Einfluß einer Schubspannung, die kleiner ist als der Wert f , überhaupt kein Fließen zeigen, also auf Stoffe, die eine Fließgrenze besitzen.

Es ist nicht ganz sicher, ob Asphaltbitumina eine Fließgrenze haben. Dies läßt sich auch nicht leicht feststellen, da es im Bereich sehr niedriger Schubspannungen und damit übereinstimmender niedriger Deformationsgeschwindigkeiten (im Zusammenhang mit der Elastizität) praktisch unmöglich ist festzustellen, inwieweit die Deformation dem Fließen oder elastischer Deformation zuzuschreiben ist.

Es hat daher wenig Sinn, beim Untersuchen von Asphaltbitumina einen grundsätzlichen Unterschied zu machen zwischen den in Fig. 5d und 5c dargestellten Fließerscheinungen und den in Fig. 5b und 5c gegebenen.

Von den in Fig. 5b angedeuteten Fließerscheinungen haben wir den durch Kurve 4 dargestellten Typ bisher noch nicht bei Asphaltbitumina angetroffen.

Mit Bezug auf die durch die Kurven 2 und 3 dargestellten Fließeigenschaften sei hier bemerkt, daß man — wenn man $\frac{dv}{dy} = \psi \tau^n$ in das $\frac{dv}{dy}$ -

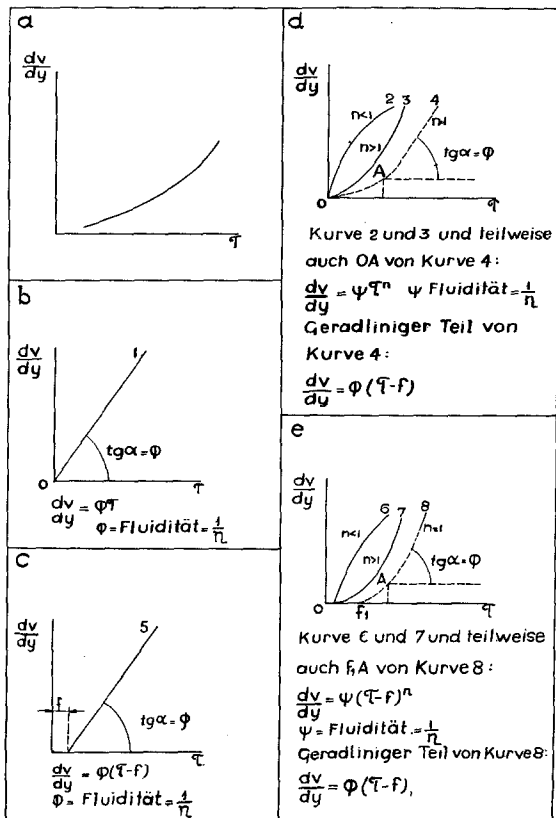


Fig. 5

Diagramm einzeichnet, — bei $n > 1$ eine Kurve mit der konvexen Seite zur τ -Achse und bei $n < 1$ eine Kurve mit der konkaven Seite zur τ -Achse erhält.

Unser Mitarbeiter R. N. J. Saal hat jedoch bei an Asphaltbitumen vorgenommenen Viskositätsmessungen noch niemals Werte gefunden, bei denen $n < 1$; mit anderen Worten, er hat stets Kurven gefunden, deren konvexe Seite der τ -Achse zugewendet war. Diese Beobachtungen stimmen vollkommen mit den Viskositätsbestimmungen überein, die Houwink an künstlichen Harzen vorgenommen hat; bei diesen Bestimmungen erhielt er auch stets nach der τ -Achse gerichtete konvexe Kurven. Es kann daher im allgemeinen angenommen werden, daß die Viskosität bei zunehmender Schubspannung abnimmt.

Aus den obigen Bemerkungen folgt, daß es für die Beschreibung der rheologischen Eigenschaften von Asphaltbitumina praktisch genügt, die durch die Kurven 1 und 3 dargestellten Fließeigenschaften — die wir rein viskoses Fließen bzw. plastisches Fließen nennen werden — zu berücksichtigen.

Für den in dieser Nomenklatur verwendeten Begriff „plastisch“ haben wir die von Bingham (5) gegebene Definition übernommen:

„Ist bei turbulenzfreiem Fließen das Verhältnis zwischen Geschwindigkeitsgefälle und Kraft konstant, dann bezeichnet man den Stoff als flüssig; sonst ist er plastisch.“

Auch Saal und Koens sind bei ihren früheren Veröffentlichungen (2) von dieser Definition des Wortes „plastisch“ ausgegangen.

Bei den nachstehend angeführten Viskositätsberechnungen, die auf den konventionellen Konsistenzbestimmungen — vor allem auf der Penetrationsbestimmung — beruhen, muß in Betracht gezogen werden, daß (mit Ausnahme der Berechnung der Viskosität rein viskoser Bitumina) die auf diese Weise berechneten Viskositäten niemals im theoretischen Sinne des Wortes aufgefaßt werden dürfen; sie sind arithmetische Größen, die nachstehend als „scheinbare Viskositäten“ bezeichnet werden. Für die Beurteilung des rheologischen Verhaltens der Bitumina ist es wichtig, diese Größen zu kennen.

Die scheinbare Viskosität wird hier also aus der Penetration berechnet, und zwar an Hand der folgenden Formel:

$$\eta = \frac{5,13 \cdot 10^9}{\text{Pen.}^{1,93}} \text{ Poisen.}$$

Obgleich diese Formel eigentlich nur für rein viskose Asphaltbitumina gilt, wird sie doch auch für die Fälle verwendet, die sich auf nicht-rein viskoses Bitumen beziehen.

Saal und Koens (loc. cit.) schreiben in diesem Zusammenhang:

„... Die Bestimmung der Penetration kann also als eine Viskositätsbestimmung aufgefaßt werden. Bei plastischem Bitumen kann diese Bestimmung jedoch höchstens mit einer Art mittlerer Viskosität in Beziehung stehen. Es ist im allgemeinen üblich, zwei Asphaltbitumina gleicher Penetration miteinander zu vergleichen. Die obige Formel ermöglicht es nun, aus der Penetration eines plastischen Asphaltbitumens die Viskosität eines nicht-plastischen Asphaltbitumens gleicher Penetration zu berechnen. Die so berechnete Viskosität kann dann mit den beobachteten Viskositätsreihen des plastischen Asphaltbitumens verglichen werden.“

Bei Betrachtungen, bei denen man von dieser mathematischen Beziehung zwischen Penetration und Viskosität ausgeht, muß man sich also folgendes vor Augen halten: Für die bei verschiedenen Temperaturen gemessene Penetration nicht-rein viskoser Bitumina gelten die Viskositätswerte, die rein viskose Bitumina besitzen würden, wenn sie bei derselben Temperatur dieselbe Penetration hätten.

Untersuchungen, die kürzlich von unseren Mitarbeitern Adriani und Limburg (6) aus-

geführt wurden, haben außerdem gezeigt, daß sich bis zu verhältnismäßig großen Deformationen unter dem Einfluß einer konstanten deformierenden Kraft und infolge der elastischen Eigenschaften des Materials, die Deformationsgeschwindigkeit stets mehr und mehr vermindert, so daß die Viskosität keinen Endwert erreicht. Bei der Bestimmung der Penetration wird diese verlangte Minimum-Deformation sicherlich niemals erreicht (es ist möglich, daß die Spitze der Penetrationsnadel tief genug eindringen kann, da die Messungen stets an frischem, nicht-deformiertem Material ausgeführt werden), so daß bei Penetrationsbestimmungen an elastischem Material der Einfluß der Elastizität niemals vollkommen ausgeschaltet wird. Dies ist ein weiterer Grund, um die auf diese Weise aus der Penetration nicht-rein viskoser Bitumina berechnete Viskosität „scheinbare Viskosität“ zu nennen, da diese Bitumina stets mehr oder weniger elastisch sind.

Was können wir nun aus der Temperaturabhängigkeit der Penetration von Asphaltbitumina (auf der eine für die technische Anwendung dieser Produkte wichtige Charakterisierung aufgebaut worden ist) lernen mit Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Viskosität dieser Produkte?

In Gleichung (1) wird die Beziehung zwischen Penetration und Temperatur angegeben durch:

$$\log \text{Pen.} = k_1 + a \cdot t.$$

Wenn wir nun die scheinbare Viskosität (η_s) gleichstellen mit $\frac{5,13 \cdot 10^9}{\text{Pen.}^{1,93}}$, dann würden wir die folgende Beziehung zwischen η_s und der Temperatur finden:

$$\log \eta_s = K - 1,93 a \cdot t.$$

Auf diese Weise berechnet, würde die Temperaturabhängigkeit der Penetration (a) also eng verbunden sein mit der aus den Penetrationen berechneten Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Viskosität ($1,93 a$); aus diesem Grunde sind die Kurven der scheinbaren Viskosität von Bitumina des R-Typs wesentlich flacher als die des Normaltyps.

Bei Bitumen mit einem Index = 0:

$$-\frac{d \log \eta_s}{dt} = 0,077.$$

Bei Bitumen mit einem Index = +3,8:

$$-\frac{d \log \eta_s}{dt} = 0,045.$$

Hierbei ist jedoch folgendes zu beachten: Wenn die Penetrationen von nicht-rein viskosen Asphaltbitumina bei verschiedenen Temperaturen und demzufolge bei verschiedenen Penetrations-

tiefen bestimmt werden, dann erhält man verschiedene Schubspannungen. Da die scheinbare Viskosität von der Schubspannung abhängt, würde dieser Umstand zu falschen Schlußfolgerungen bezüglich der Änderungen der scheinbaren Viskosität als eine Funktion der Temperatur Veranlassung geben können.

Aus diesem Grunde hat Labout (6) versucht, den Einfluß von Änderungen in der Schubspannung bei einer bestimmten Temperatur festzustellen oder, mit anderen Worten, die Penetration zu messen von einem Punkt aus, bei dem die Nadel bereits eine bestimmte Strecke in das Bitumen eingedrungen war. Dies läuft praktisch hinaus auf eine Bestimmung der Penetrationstiefe nach Ablauf verschiedener Penetrationszeiten. Von den so erhaltenen Kurven kann jeder beliebige Teil verwendet werden.

Die folgenden Bitumina sind untersucht worden:

	R.&K. ° C	Pen./ 25° C	Index
I Ein Bitumen des Z-Typs mit rein viskosem Fluß (mit Dampf destilliert)	43	77	-2,2
II Ein Bitumen des Normaltyps (mit Dampf destilliert)	48,7	81,5	-0,2
III Ein Bitumen des R-Typs (geblasen)	65,7	85,5	+3,8

(NB. Die Asphaltbitumina II und III waren aus demselben Rohstoff hergestellt, II durch Dampfdestillation, III durch Blasen.)

Von diesen drei Bitumina ist die Beziehung zwischen Penetrationstiefe und Penetrationszeit bei 15° C und 25° C in die beige-fügte graphische Darstellung (Fig. 6) eingezeichnet worden; aus diesem Diagramm kann gefolgert werden, daß bei diesen drei Bitumina eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Penetrationstiefe und dem Logarithmus der Penetrationszeit besteht. Diese Linien haben verschiedene Neigung; die des rein viskosen Bitumens I ist am steilsten, die des geblasenen Bitumens III am flachsten.

Saal und Koens (loc. cit.) haben gefunden, daß (bei bestimmter Belastung und Temperatur):

$$\text{Pen.}_{1,93} = \text{Konst.} \cdot \frac{t}{\eta}$$

wobei t = Penetrationszeit.

Da bei rein viskosen Bitumina η von der Schubspannung unabhängig, d. h. also konstant ist, kann diese Gleichung wie folgt geschrieben werden:

$$1,93 \log \text{Pen.} = K + \log t$$

Die Tangente des Neigungswinkels der geraden Linie, die bei einem rein viskosen Bitumen die Beziehung zwischen $\log \text{Pen.}$ und $\log t$ andeutet, muß daher $\frac{1}{1,93}$ betragen; in dem beiliegenden Diagramm ist die Tangente des Neigungswinkels des rein viskosen Bitumens I $\frac{1}{2,10}$.

Bei plastischen Bitumina hängt η_s von der Schubspannung ab und dieselbe Formel ergibt:

$$1,93 \log \text{Pen.} = K_1 + \log t - \log \eta_s$$

Bei zunehmender Penetration nimmt die Schubspannung ab, während η_s zunimmt, so daß man für nicht-rein viskose Bitumina erhält:

$$\frac{d \log \text{Pen.}}{d \log t} = < \frac{1}{1,93}$$

An Hand von Fig. 6 finden wir für Bitumen II (Normaltyp) $\frac{1}{2,58}$ und für das geblasene Bitumen III (R-Typ) $\frac{1}{4,29}$.

Labout gab die folgende Beweisführung: Aus der Annahme, daß — wenn zwei Bitumina nach derselben Penetrationszeit dieselbe Pene-

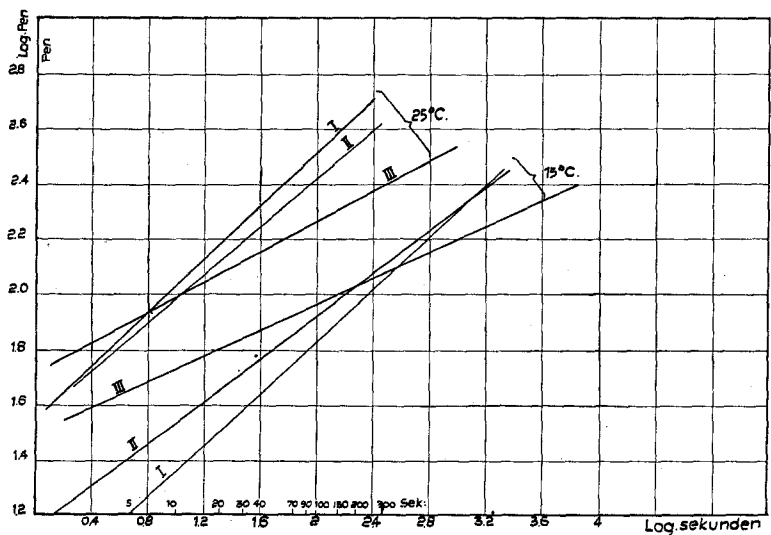


Fig. 6. Zusammenhang zwischen Penetration und Penetrationszeit bei Bitumen I, II und III.

trationstiefe haben — die mittlere scheinbare Viskosität dieser Bitumina die gleiche ist bei der vorhandenen Schubspannung, folgt, daß bei derselben Penetrationstiefe (also bei derselben Schubspannung) die zum Erreichen dieser gegebenen Penetrationstiefe erforderliche Zeit ein Maßstab ist für die scheinbare Viskosität.

Mit Hilfe von Bitumen I, dessen Viskosität bei jeder Schubspannung die gleiche ist, kann die mittlere scheinbare Viskosität der Bitumina II und III bei jeder gegebenen Schubspannung berechnet werden. Die Penetration von Bitumen I bei 25° C und 5 Sekunden ist 77. Die Viskosität beträgt also:

$$\eta = \frac{5,13 \cdot 10^9}{771,93} = 11,7 \cdot 10^5 \text{ Poisen.}$$

Unter diesen Bedingungen ist die mittlere scheinbare Viskosität der Bitumina II und III etwa dieselbe wie die von Bitumen I. Wird die Penetration bei einer niedrigeren Schubspannung gemessen, z. B. zwischen 200 und 250 Pen., dann ist die für Bitumen I erforderliche Zeit für die Eindringung der Nadel von 200—250 Pen. = $22\frac{1}{2}$ Sekunden. Unter denselben Bedingungen sind für Bitumen III (R-Typ) 214 Sekunden und für Bitumen II (Normaltyp) $33\frac{1}{2}$ Sekunden erforderlich. Die mittlere scheinbare Viskosität des R-Bitumens beträgt dann bei der betreffenden Schubspannung:

$$\frac{214}{22\frac{1}{2}} \cdot 11,7 \cdot 10^5 \text{ Poisen} = 11,1 \cdot 10^6 \text{ Poisen, bei } 25^\circ \text{ C.}$$

Für Normalbitumen II finden wir bei derselben Schubspannung die folgende Viskosität:

$$\frac{33\frac{1}{2}}{22\frac{1}{2}} \cdot 11,7 \cdot 10^5 = 17,5 \cdot 10^5 \text{ Poisen/}25^\circ \text{ C.}$$

Bei 15° C ist die Penetration von Bitumen I während 5 Sekunden $16\frac{1}{2}$, die Viskosität beträgt also:

$$\frac{5,13 \cdot 10^9}{16,51,93} = 22,4 \cdot 10^6 \text{ Poisen.}$$

Mißt man die Penetration wiederum bei einer niedrigeren Schubspannung, nämlich zwischen 200 und 250 Pen., dann beträgt die für die Eindringung der Nadel von 200—250 Pen. erforderliche Zeit für Bitumen I = 590 Sekunden bei 15° C; für R-Bitumen III 3795 Sekunden und für N-Bitumen II 664 Sekunden. Die mittlere scheinbare Viskosität des R-Bitumens bei der vorhandenen Schubspannung beträgt demnach:

$$\frac{3795}{590} \cdot 22,4 \cdot 10^6 \text{ Poisen} = 14,4 \cdot 10^7 \text{ Poisen}$$

und die des Normalbitumens = $25,3 \cdot 10^6$ Poisen.

Wird nun die bei dieser Schubspannung gefundene scheinbare Viskosität an die Stelle des

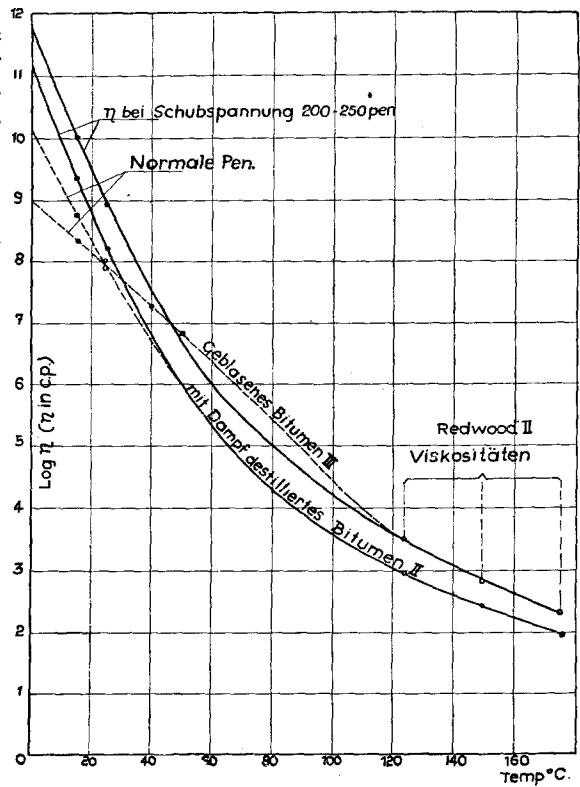


Fig. 7. Viskosität-Temperatur-Kurven von mit Dampf destilliertem Bitumen II und geblasenem Bitumen III.

bei der gewöhnlichen Penetrationsbestimmung gefundenen Wertes gesetzt, dann erhält man ein ganz anderes Bild (siehe Fig. 7).

Obleich angenommen werden muß, daß (infolge erschwerender Erscheinungen, wie z. B. Elastizität) die Beziehung zwischen den Penetrationsänderungen und den Änderungen in der wirklichen Viskosität unter dem Einfluß einer konstanten Schubspannung viel verwickelter sein kann als hier dargestellt worden ist, so wird die vorstehend gegebene Auseinandersetzung doch vielleicht einen allgemeinen Eindruck darüber geben, welchen großen Einfluß eine Änderung der Schubspannung auf die aus den Penetrationswerten berechnete Viskosität haben kann. Labou's annähernde Berechnung, bei der die Elastizität außer acht gelassen worden ist, zeigt, daß durch Verminderung der Schubspannung der große Unterschied in der Steilheit der bei verschiedenen Temperaturen aus den Penetrationswerten der Bitumina III und II berechneten Viskositätskurven wesentlich herabgemindert wird.

Der Einfluß der Schubspannung auf die Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Viskosität nicht-rein viskoser Bitumina

Tabelle I. Viskositätsbestimmungen, ausgeführt an geblasenem mexikanischem Bitumen.

Temperatur	Bestimmungen, ausgeführt mit dem Couette-Viskosimeter		Penetrationsbestimmungen		
	F ₁ = 11300 dynes/cm ²	F = 22600 dynes/cm ²	Penetration	Niedrigste Schubspannung bei Penetrationsnadel in dynes/cm ²	Scheinbare Viskosität, berechnet aus der Penetration
45° C.		65000 KP	81	380000	1060KP
					$\frac{d \log \eta}{dt} = 0,050$
50° C.	27000 KP		108	270000	600KP
					$\frac{d \log \eta}{dt} = 0,045$
					$\frac{d \log \eta}{dt} = 0,040$
55° C.			139	220000	380KP
60° C.	1460 KP	1030 KP			

$$\left(-\frac{d \log \eta_s}{dt} \right)$$

ist auch aus Tabelle I ersichtlich.

In dieser Tabelle sind die Resultate einiger im Couette-Viskosimeter ausgeführter Bestimmungen zusammengefaßt, für die geblasenes mexikanisches Bitumen (Index etwa + 4,5) verwendet wurde. Die Bestimmungen fanden bei zwei verschiedenen Schubspannungen statt. Die aus den Penetrationen berechneten scheinbaren Viskositäten sind ebenfalls in die Tabelle mit aufgenommen.

Diese Zahlen zeigen, daß die Neigung der Kurve der gefundenen scheinbaren Viskosität in hohem Maße von der angewendeten Schubspannung abhängt, nämlich

- bei F₁ = 11 300 dynes/qcm, $-\frac{d \log \eta}{dt} = 0,127$;
- „ F₂ = 22 600 „ „ = 0,120;
- „ F₃ = größer als 200 000 dynes/qcm (Pen.-Bestimmung) „ = 0,045.

Daß bei nicht-rein viskosen Produkten die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von dem Grad der angewendeten Schubspannung abhängen muß, wird aus der folgenden Beweisführung deutlich:

Angenommen, daß die Viskosität eines plastischen Bitumens bei den Schubspannungen F₁, F₂ und F₃ (F₃ > F₂ > F₁) und bei den Temperaturen t₁, t₂ und t₃ (t₃ > t₂ > t₁) bestimmt worden ist, dann betragen:

	F ₁	F ₂	F ₃
t ₁	a ₁ '	a ₂ '	a ₃ '
t ₂	a ₁ ''	a ₂ ''	a ₃ ''
t ₃	a ₁ '	a ₂ ''	a ₃ ''

a = Viskosität.

Wie wir oben sahen, ergaben sowohl die von Saal an Asphaltbitumina als auch die von Houwink an synthetischen Harzen ausgeführten Viskositätsmessungen stets Kurven im Schubspannungsdiagramm, die nach der τ-Achse zu konvex waren, so daß angenommen werden kann, daß bei plastischem Fließen die Viskosität mit dem Steigen der Schubspannung abnimmt. Hieraus kann man folgern — da wir annehmen, daß F₃ > F₂ > F₁ —, daß a₃ < a₂ < a₁; da t₃ > t₂ > t₁ ist auch

$$a_1'' < a_1' < a_1$$

$$a_2'' < a_2' < a_2$$

$$a_3'' < a_3' < a_3.$$

Wenn t_3 genügend hoch gewählt worden ist, dann wird man bei dieser Temperatur wahrscheinlich nur eine sehr geringe Abweichung von dem Verhalten rein viskoser Bitumina finden, so daß die Viskosität von der Schubspannung unabhängig sein wird; infolgedessen ist $a_1'' = a_2'' = a_3''$. Da $a_1 > a_2 > a_3$, ist also

$$\frac{(\log a_1 - \log a_1'')}{t_3 - t_1} > \frac{(\log a_2 - \log a_2'')}{t_3 - t_1} > \frac{(\log a_3 - \log a_3'')}{t_3 - t_1}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist also bei der Schubspannung F_1 größer als bei F_2 und bei dieser wiederum größer als bei F_3 .

Es ist daher die allgemeine Regel, daß die Temperaturempfindlichkeit eines plastischen Bitumens geringer wird, je größer die bei der Bestimmung der Viskositätskurve angewendete Schubspannung ist. Die Verringerung der Temperaturempfindlichkeit als Folge einer Zunahme der Schubspannung ist ein gewisses Maß für die Plastizität des Materials. Bei rein viskosen Bitumina wird stets dieselbe Temperaturempfindlichkeit gefunden, ganz gleich, welche Schubspannung angewendet wird.

Aus diesem Grunde ist bei den von uns untersuchten rein viskosen Bitumina die Neigung der in der üblichen Weise aus der Penetration berechneten Viskositätslinie ein genaues Maß für die Temperaturempfindlichkeit. Die untersuchten rein viskosen Bitumina ergaben, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht, im allgemeinen nicht sehr verschiedene Werte für die Temperaturempfindlichkeit:

	Pen./ 15° C	Pen./ 25° C	Pen./ 50° C	Index	$-\frac{d \log \eta}{dt}$
Bitumen IV	35	146		-2,7	0,120
Bitumen V	20	79		-2,5	0,116
Bitumen VI		2,5	62	-2,2	0,110

Bereits bei Bitumina mit einer etwas niedrigeren Temperaturempfindlichkeit und einem Index von etwa 0 ($-\frac{d \log \eta}{dt} = 0,077$), wie z. B. weiche, normale, mit Dampf destillierte mexikanische Bitumina, ist die Viskosität von der Schubspannung abhängig, siehe Saal und Koens (loc. cit.).

Bestimmungen, ausgeführt im Couette-Viskosimeter mit weichem, durch einfaches Destillieren gewonnenem Bitumen. bei 25° C.

F in Dynes	(in k. p.)
610	258
1.220	250
2.440	246
12.200	218

Sogar bei diesen weichen, mit Dampf destillierten Bitumina muß daher angenommen werden, daß die Viskositätskurve infolge der Plastizität abgeflacht ist.

Aus Vorstehendem läßt sich also schließen, daß die bei den verschiedenen Bitumentypen beobachteten Unterschiede mit Bezug auf Index oder Temperaturabhängigkeit der Penetration höchstwahrscheinlich in erster Linie darauf zurückzuführen sind, daß die Bitumina in verschieden hohem Maße von dem rein viskosen Verhalten abweichen.

Wir bemerkten oben, daß die Schubspannungen, bei denen die scheinbare Viskosität in praktischen Bitumenanalysen bestimmt wird, stark voneinander abweichen. Obgleich diese Schubspannungen an verschiedenen Stellen der Versuchsstücke sehr verschieden sind, so kann die Größenordnung dieser Schubspannungen, die das Resultat in der Hauptsache beeinflussen, doch durch die folgenden ungefähren Zahlen angedeutet werden:

	Dyn./qcm
Fließprobe ¹⁾	100—500
Redwood II-Viskosimeter	$2 \cdot 10^2$
Spindelviskosimeter	$2 \cdot 10^3$
Schmelzpunkt R. & K.	$2 \cdot 10^3$
Penetration 300	$2 \cdot 10^6$
Penetration 30	$2 \cdot 10^6$
Penetration 3	$2 \cdot 10^7$

Die auf diese Weise bestimmte „scheinbare Viskosität—Temperatur-Kurve“ eines Bitumens gibt daher Viskositätswerte, die zu stark variierenden Schubspannungen gehören, und zwar in dem Sinne, daß in der Richtung der niedrigeren Temperaturen die scheinbaren Viskositäten bei höherer Schubspannung bestimmt werden. Da $\text{Deformationsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Schubspannung}}{\text{Viskosität}}$ und alle in der Praxis anzu-

wendenden Viskositätsbestimmungen notwendigerweise bei Deformationsgeschwindigkeiten von ungefähr derselben Größenordnung ausgeführt werden müssen oder wenigstens bei Deformationsgeschwindigkeiten, die innerhalb bestimmter Grenzen liegen, ist es deutlich, daß die an-

¹⁾ Bei dieser Probe wird eine 3—5 mm dicke Bitumenschicht auf eine ebene Eisenplatte aufgebracht. Die Platte wird dann entweder senkrecht oder in einem Winkel von 45° zu einer horizontalen Fläche aufgestellt und eine bestimmte Zeit, z. B. 24 Stunden, bei einer bestimmten Temperatur erhitzt. Das Fließen wird von einem bestimmten Punkt der Bitumenoberfläche aus (der vor dem Erhitzen der Platte angedeutet worden ist) bestimmt.

gewendeten Schubspannungen etwa proportional zur Viskosität variieren müssen.

Es entsteht nun die Frage: Welchen Wert hat die im Laboratorium bei so stark voneinander abweichenden Schubspannungen bestimmte Kurve der scheinbaren Viskosität für die technische Brauchbarkeit von Asphaltbitumina, von denen der größte Teil plastischen Fluß besitzt?

Der Antwort auf diese Frage kommt man nahe, wenn man bedenkt, daß Asphaltbitumina auch bei technischen Anwendungen der oben angedeuteten Beziehung zwischen Deformationsgeschwindigkeit, Schubspannung und Viskosität genügen müssen. Angenommen, daß die Deformationsgeschwindigkeiten, die diese Produkte bei den unter technischen Bedingungen vorkommenden Temperaturen müssen aushalten können, etwa von derselben Größenordnung sind, dann werden die bei diesen verschiedenen Temperaturen vorkommenden Schubspannungen auch ungefähr proportional zu den entsprechenden Viskositäten variieren.

Bei der Beurteilung eines Asphaltbitumens mit Bezug auf seine Verwendbarkeit bei niedrigen und hohen Temperaturen interessieren wir uns daher nicht für die Viskositäten bei einer bestimmten konstanten Schubspannung, sondern vielmehr für die scheinbaren Viskositäten bei Schubspannungen, die etwa proportional zu der zugehörigen Viskosität variieren. (Wie wir oben sahen, sind dies die nach dem konventionellen Verfahren gefundenen scheinbaren Viskositäten.) Dies ist vor allem wichtig für die Beurteilung von Bitumen auf seine Eignung als Rohrschutzmasse, Dachpappen-Deckschicht usw., kurz für solche Anwendungen, bei denen das in verhältnismäßig dicken Schichten aufgebrauchte Bitumen bei niedrigen Temperaturen (0°C) genügende Geschmeidigkeit und bei verhältnismäßig hohen Temperaturen genügend hohe Viskosität besitzen muß (80°C ; die Bitumenschicht darf unter dem Einfluß der Sonnenwärme nicht fließen).

Die rheologischen Eigenschaften eines solchen Bitumens müssen bei niedriger Temperatur (0°C) unter hohen Schubspannungen studiert werden, da die Deformationen, denen diese Produkte in der Praxis bei niedrigen Temperaturen ausgesetzt sind, sehr große Schubspannungen in dem Material verursachen. Wenn man daher prüfen will, ob eine Bitumenmischung sich für technische Anwendungen bei 0°C eignet, ist es wichtig, ihre Viskosität bei 0°C unter einer sehr hohen Schubspannung zu bestimmen.

Die Viskosität bei der höchsten unter technischen Bedingungen vorkommenden Tempera-

tur (80°C) ist nur von Wichtigkeit, wenn sie bei niedriger Schubspannung gemessen wird; zur Beurteilung des eventuellen Fließens der bituminösen Deckschicht ist es in diesem Fall nötig, daß man die Viskosität bei der sehr geringen Schubspannung des Gravitationskomponenten kennt.

Es ist deutlich, daß eine über das Temperaturgebiet von 0 — 80°C bei konstanter Schubspannung gemessene Viskositätskurve Viskositätswerte ergeben würde, die ein viel weniger zuverlässiges Maß für die praktische Brauchbarkeit der Bitumina bei niedriger und hoher Temperatur (bei hoher bzw. niedriger Schubspannung) sein würde als die bestehenden konventionellen Viskositätskurven.

Zur endgültigen Beurteilung der Brauchbarkeit der Bitumina für die zahlreichen technischen Anwendungen ist es jedoch sicher nicht ausreichend, nur die Änderungen zu kennen, die die scheinbare Viskosität bei der angewendeten Temperatur und Schubspannung erleidet. Für viele industrielle Anwendungen hängt die Brauchbarkeit des Materials zweifellos ab von seinem rheologischen Verhalten bei verhältnismäßig geringer Deformation, und dieses Verhalten wird zum großen Teil, wenn nicht ausschließlich, durch die elastischen Eigenschaften des Materials bestimmt.

Um beurteilen zu können, ob Asphaltbitumina für technische Anwendungen geeignet sind, ist es daher von großer Wichtigkeit, ihre rheologischen Eigenschaften bei verhältnismäßig geringer Deformation ausführlich zu studieren. Dies bedeutet eine Untersuchung der elastischen Eigenschaften dieser Materialien, eine Frage, über die bisher noch wenig in der Literatur veröffentlicht worden ist.

3. Kapitel: Die innere Struktur von Asphaltbitumina.

Die Klassifikation der Asphaltbitumina nach dem Neigungswinkel der Penetrationslinie zwischen Zimmertemperatur und R. & K.-Schmelztemperatur (die, wie oben erläutert, übereinstimmt mit einer Klassifikation, die beruht auf dem Grad, bis zu welchem die Viskosität von der angewendeten Schubspannung abhängt) ergibt sich naturgemäß aus der inneren Struktur der Asphaltbitumina. Daß dies tatsächlich der Fall ist, kann aus den nachstehend gegebenen Betrachtungen gefolgert werden, die zum Teil von unserem Mitarbeiter Klinkenberg stammen.

Bevor wir näher auf den Aufbau der Asphaltbitumina eingehen, möchten wir hier bemerken,

daß diese Produkte gegenwärtig allgemein als kolloide Systeme angesehen werden.

Kalichevsky und Fulton (7) gaben einen Überblick über die Ansichten, die mit Bezug auf die Zusammensetzung von Asphaltbitumina entwickelt worden sind (die dabei von ihnen angeführten Stellen aus der russischen Literatur sind uns nicht bekannt). In Übereinstimmung mit Sakhanov (8) nennen sie Asphaltbitumina kolloide Lösungen, in denen die Asphaltene lyophil sind gegenüber den aromatischen Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Lösungsmitteln, mit denen sie hochdisperse und stabile Systeme bilden.

Die erste vollständig dokumentierte Veröffentlichung über die kolloide Struktur von Asphaltbitumen, die wir kennen, stammt von Nellensteyn (9). Von späteren Veröffentlichungen, die Ansichten über die Zusammensetzung von Asphaltbitumen enthalten, erwähnen wir hier die von C. Mack (10).

Wie aus Nachstehendem hervorgeht, sind wir im großen und ganzen der gleichen Ansicht wie die obigen Autoren, obgleich das uns zur Verfügung stehende umfassende Zahlenmaterial in mancher Hinsicht vielleicht allgemeinere Schlußfolgerungen möglich gemacht hätte.

Die chemischen Untersuchungsmethoden, die angewendet worden sind, um einen Einblick in die den Aufbau von Asphaltbitumen beherrschenden Faktoren zu erhalten, haben wegen der überaus komplizierten Zusammensetzung dieser Produkte und der geringen chemischen Reaktivität der Kohlenwasserstoffbestandteile im allgemeinen nur wenig zur Erweiterung dieser Ansicht beigetragen.

Eine Untersuchung in dieser Richtung ist in Amsterdam von unserem Mitarbeiter Eichwald (6) ausgeführt worden, der dabei von der Beobachtung ausging, daß Kohlenteerpech beim Kracken ein Destillat liefert, das gänzlich aus aromatischen Bestandteilen besteht (löslich in Furfural und sulfonierbar). Es wurde versucht, auf dieser Basis Aufschluß zu erhalten über die chemische Natur (aromatisch oder aliphatisch) bestimmter Fraktionen beim Kracken von Asphaltbitumina. Wie einige Vorversuche zeigten, läßt sich auf diese Weise auch tatsächlich etwas erreichen.

Für die wirkungsvolle Zerlegung der Asphaltbitumina in ihre Bestandteile hat man stets zur Anwendung physikalischer Verfahren, hauptsächlich der fraktionierten Präzipitation, Zuflucht nehmen müssen.

Unzweifelhaft ist dabei die Spaltung in Asphaltene und Maltene die wichtigste. Asphaltene werden definiert als die Bestandteile, die in

schwachen Verdünnungen mit einigen niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln niederschlagen, während Maltene die Bestandteile sind, die sich in diesen Lösungsmitteln auflösen. Die Asphaltene schmelzen nicht, sondern sintern unter dem Einfluß von Hitze zusammen, während die Maltene in reinem Zustand bei Erhitzung allmählich erweichen.

Zusammen mit den eigentlichen Asphaltene (in einem mehr absoluten Sinn) setzen sich jedoch je nach der Art des Präzipitationsmittels auch verschiedene andere Bestandteile mit ab. Es war bis jetzt noch nicht möglich, diese so zu entfernen, daß jedesmal dasselbe Endprodukt zurückbehalten wird. Es ist daher stets anzugeben, auf welche Weise die Asphaltene erhalten worden sind. Die Äther-Asphaltene, die Asphaltene 60/80 (erhalten durch Präzipitation mit aromatreiem Benzin, Siedebereich 60—80° C) und die Pentan-Asphaltene sind also mehr oder weniger scharf definierte Produkte. Wenn nicht besonders angegeben, werden hier nur die 60/80-Asphaltene gemeint.

Es sei hier bemerkt, daß Marcusson (11), abgesehen von den Asphaltensäuren und ihren Anhydriden, drei Gruppen von Bestandteilen unterscheidet, nämlich

1. Asphaltene: der in niedrig-siedendem Petroleumäther unlösliche Teil;
2. Erdölharze: der Teil des Petroleumäther-Extraktes, der durch Fullererde absorbiert wird.
3. ölige Bestandteile: der Teil des Petroleumäther-Extraktes, der nicht durch Fullererde absorbiert wird.

Mack (loc. cit.) macht denselben Unterschied wie Marcusson.

Die nachstehend als „Maltene“ bezeichnete Fraktion ist daher eine Mischung von Erdölharzen und öligen Bestandteilen.

Da die Asphaltene nicht schmelzen, die Maltene sich dagegen wie viskose Öle verhalten, die beim Erhitzen stets dünnflüssiger werden, ist es natürlich, die Asphaltene als die sehr hochmolekularen Kohlenwasserstoffe zu betrachten, die als Teilchen von kolloider Größe in den wesentlich niedriger-molekularen Kohlenwasserstoffen der Maltene dispergiert sind.

Nellensteyn (loc. cit.) gruppiert die Asphaltbitumina unter die geschützten lyophoben Sole; dabei unterscheidet er die folgenden drei Gruppen von Bestandteilen:

1. Das Medium,
2. einen lyophilen Teil: die schützenden Bestandteile,

3. einen lyophoben Teil: die aus elementarem Kohlenstoff bestehenden Ultramikronen.

Unserer Ansicht nach ist es nicht bewiesen und auf Grund ultramikroskopischer Untersuchung kaum wahrscheinlich, daß der Mizellkern der dispersen Phase aus elementarem Kohlenstoff besteht. Dieser Punkt ist jedoch für einen richtigen Einblick in den Aufbau der Bitumina weniger wichtig, da sich diese Stoffe physikalisch, z. B. mit Bezug auf ihre Stabilität, verhalten wie Kolloide mit vorwiegend lyophilem Charakter.

Die Spaltung der Bitumina in Asphaltene und Maltene hat es möglich gemacht, den Einfluß der Eigenschaften der dispergierten Phase und des Dispersionsmediums auf die Eigenschaften des kolloiden Systems, also des Asphaltbitumens, genauer zu studieren.

Mit Hilfe von 60/80 Benzin trennten wir bei drei Bitumina — A, B und C — die Asphaltene von den Maltenen.

A = Bitumen des Z-Typs mit hoher Temperaturempfindlichkeit (mit wirklich viskosem Fluß):

B = mit Dampf destilliertes Bitumen des Normaltyps (kaum plastisch);

C = geblasenes Bitumen des R-Typs (sehr plastisch).

Die Maltene dieser drei Bitumina erwiesen sich als rein viskos; in keinem der Fälle konnte Plastizität beobachtet werden.

Wurde nun in diesen drei Arten von Maltenen derselbe Asphaltentyp gelöst, dann ergaben die Maltene aus Bitumen A ein Bitumen mit rein viskosem Fluß, die Maltene aus Bitumen B ein Bitumen mit leicht plastischem Fluß (Normaltyp) und die Maltene aus C ein Bitumen des R-Typs mit großer Plastizität.

Das rheologische Verhalten des kolloiden Systems (ausgedrückt durch die Beziehung zwischen Penetration und Schmelzpunkt R. & K. oder durch die Neigung der Penetrationskurve) hängt daher hauptsächlich ab von den Eigenschaften der kontinuierlichen Phase; überdies spielt auch die quantitative Beziehung zwischen kontinuierlicher und disperser Phase insofern eine Rolle, als die Viskosität bei steigendem Asphaltengehalt zunimmt.

Wir betrachten die Asphaltene als hochmolekulare Kohlenwasserstoffe von vorwiegend aromatischem oder hydroaromatischem Charakter mit einem verhältnismäßig niedrigen Wasserstoffgehalt, die durch Polymerisation und Dehydrierung aus niedriger-molekularen Kohlenwasserstoffen gebildet worden sind. Wenn man berücksichtigt, daß die aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe eine viel grö-

ßere chemische Reaktivität zeigen als die Aliphate, dann ist es deutlich, daß in der Hauptsache die Aromaten und Hydroaromaten für die Bildung von Asphalt-Mizellen verantwortlich sind.

Angenommen, daß die Oberfläche der Asphalt-Mizellen aromatischer oder hydroaromatischer Natur ist, dann ist zu erwarten, daß diese sich am besten in aromatischen oder hydroaromatischen Maltenen „auflösen“ bzw. peptisieren. Da die Asphaltbitumina des Z-Typs (im Gegensatz zu denen des R-Typs) rein viskos sind — so daß angenommen werden muß, daß die Asphalt-Mizellen sich beim Fließen nicht gegenseitig in ihren Bewegungen hindern und daß sie folglich gut peptisiert sind — ist es im Zusammenhang mit dem Obigen wahrscheinlich, daß die Maltene dieser Bitumina einen aromatischen bzw. hydroaromatischen Charakter haben werden. In Übereinstimmung hiermit sind die Rohöle, die Bitumina des Kohlenteerpech-Typs liefern, ihrer Art nach typisch aromatisch oder hydroaromatisch und geben z. B. Schmieröle mit hoher Temperaturempfindlichkeit; das hocharomatische Kohlenteerpech, das rein viskosen Fluß besitzt, liefert ebenfalls ein Beispiel für vollständige Peptisierung in einem aromatischen Medium.

Werden dagegen die Aromaten oder Hydroaromaten, die gute Peptisiermittel sind, aus den Maltenen entfernt, z. B. durch Blasen (wodurch sie selbst in Asphaltene verwandelt werden), dann werden die Asphaltene nicht länger vollständig peptisiert, sondern haften in mehr oder weniger flockigem Zustand aneinander, so daß sie sich nicht mehr frei bewegen können. Von einem rein viskosen Fluß kann dann keine Rede sein; wir erhalten in diesem Falle das Bild des plastischen Fließens, das z. B. den Bitumina des R-Typs eigen ist.

Die peptisierende Kraft der Malten-Fraktion hängt, außer von der Qualität der Aromaten und Hydroaromaten, auch ab von der Art, wie diese über die Fraktionen von verschiedener molekularer Größe verteilt sind.

Man hat Anweisungen erhalten, daß besonders die hochmolekularen Aromaten einen dominierenden Einfluß auf die Peptisierung der Asphaltene haben.

Grundstoffe, die, wenn sie geblasen werden, eine schnelle Viskositätsabnahme in der Maltenfraktion zeigen — so daß die Asphaltbildung hauptsächlich auf Kosten der hochmolekularen Aromaten stattfindet — werden durch große Unterschiede zwischen den rheologischen Eigenschaften der geblasenen und der durch einfaches

Destillieren gewonnenen Produkte charakterisiert. Diese Unterschiede sind jedoch viel kleiner bei Grundstoffen, deren Maltenfraktion sich beim Blasen verhältnismäßig wenig mit Bezug auf die Viskosität verändert und deren Aromaten oder Hydroaromaten daher mehr von mittlerer molekularer Größe sein müssen.

Die Peptisierungs- und Flockungsbedingungen der Asphaltene in einem Medium von niedriger-molekularen Kohlenwasserstoffen können am besten an Bitumenlösungen studiert werden, die mit verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt worden sind.

Wenn man ein Bitumen des R-Typs in einem Verhältnis von 1 Teil Bitumen auf 1 Teil Lösungsmittel in einer Petroleumfraktion mit einem Siedebereich von 140—200° C (Schwerbenzin) löst und die Lösung einige Zeit stehen läßt, dann findet man im allgemeinen, daß die Viskosität der Bitumenlösung in mehr oder weniger hohem Grade von der angewendeten Schubspannung abhängt. Man sagt dann, daß die Bitumenlösung gelatinisiert ist.

Die Gelatinierscheinungen dieser Bitumenlösungen konnten von unserem Mitarbeiter Stern (12) mit Hilfe eines Wolff-Höpke-Turboviskosimeters untersucht werden. Dieses Viskosimeter besteht aus einer Rührschaufel von bestimmter Form und einem Fallgewicht, das an einer um die Achse der Schaufel gewundenen Schnur befestigt ist. Man läßt die Schaufel in der zu untersuchenden Bitumenlösung drehen und mißt dann die Fallgeschwindigkeit des Gewichtes.

Die Turboviskosität (T. V.) beträgt:
$$\text{T. V.} = \frac{\text{Gewicht} \times \text{Fallzeit für einen Abstand von } 1\text{m}}{100} = \frac{\text{gt}}{100},$$
 die Fallgeschwindigkeit $S = \frac{100}{t}$ cm je Sekunde.

Die Turboviskosität der Bitumenlösungen wird bei verschiedenen zunehmenden Geschwindigkeiten bestimmt, also bei zunehmenden Schubspannungen, während die Temperatur konstant gehalten wird. Die Turboviskosität nicht-gelatinierter Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser, Glycerin und Schmieröl, ist von der Drehgeschwindigkeit der Schaufel unabhängig, die von gelatinisierten Lösungen dagegen nimmt bei zunehmender Schubspannung in starkem Maße ab.

Es hat sich herausgestellt, daß zwischen dem Logarithmus der Turboviskosität und dem Logarithmus der Fallgeschwindigkeit (siehe Fig. 8) eine lineare Beziehung besteht, so daß $\tan \beta$ den

Grad des Gelatinierens darstellt (bei nicht-gelatinisierten Lösungen ist $\tan \beta = 0$).

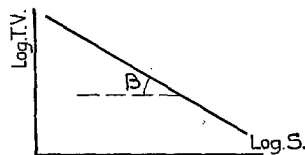


Fig. 8. Beziehung zwischen dem Logarithmus der Turboviskosität und der Fallgeschwindigkeit.

An einer großen Anzahl Bitumenlösungen des gelatinisierten Typs ist nun der Gelatinierungsgrad durch Messen von $\tan \beta$ studiert worden; diese Untersuchungen geben zu den folgenden Bemerkungen Veranlassung:

1. Bitumenlösungen gelatinieren um so mehr, je ausgesprochener der R-Typ des Bitumens ist. Diese Beobachtung bestätigt die obige Hypothese, daß die Maltene der geblasenen Bitumina wenig Moleküle mit gut peptisierenden Eigenschaften enthalten.

2. Der Aromatengehalt des Lösungsmittels hat großen Einfluß auf den Gelatinierungsgrad. Aromatische Lösungsmittel, wie z. B. Benzol und Solvent Naphtha, liefern sehr gut peptisierte, praktisch nicht gelatinierende Lösungen; mit Mineralterpentin (Schwerbenzin) hergestellte Lösungen gelatinieren dagegen in hohem Grade. Mit Bezug auf Schwerbenzin konnte festgestellt werden, daß die Produkte mit dem höchsten Anilinpunkte, also mit dem niedrigsten Aromatengehalt, die am stärksten gelatinierenden Lösungen gaben. Dies ist eine deutliche Anweisung für den aromatischen Charakter der Asphalteneroberfläche.

3. Im allgemeinen besitzt eine Lösung eine um so größere gelatinierende Wirkung, je höher die Asphaltkonzentration ist. Da die Gelatinierung, ausgedrückt in $\tan \beta$, den Grad andeutet, bis zu welchem die Mizellen sich gegenseitig beim Fließen hindern, so war dieses Resultat zu erwarten.

4. Sowohl die Viskosität (T. V.) als auch die Gelatinierung ($\tan \beta$) nehmen mit dem Alter der Lösung zu. Beide können bei Verwendung eines nur wenig aromatischen Lösungsmittels in so starkem Maße zunehmen, daß die Lösung nicht länger eine Lösung ist, sondern in jeder Hinsicht ein Gel wird. Dies kann man sich vorstellen, wenn man annimmt, daß in dem wenig aromatischen Medium, in dem die Peptisierung der Asphaltene in höchstem Maße unvollständig ist, im Laufe der Zeit eine stets stärker werdende Flockung stattfindet, d. h. daß sich die Asphaltmizellen zu großen Gruppen vereinigen, die die

Moleküle der kontinuierlichen Phase umgeben, bis die kontinuierliche Phase schließlich vollständig von ihnen eingeschlossen ist.

Solche stark gelatinieren Bitumenlösungen sind manchmal thixotropisch, häufig sehr elastisch und zeigen nicht selten Zeichen von Synäresis (Zusammenziehung des Gels, während das Lösungsmittel herausgepreßt wird) (13).

5. Durch den Zusatz einer sehr großen Menge aromatenfreien Lösungsmittels, z. B. 60/80 Benzin, werden die Asphaltene niedergeschlagen (sogar die Asphaltene der Z-Bitumina, die gut peptisiert sind). Hierauf beruht die Asphaltbestimmung. Bei Berücksichtigung des oben Gesagten ist es deutlich, daß sich — wenn die aromatische Molekülkonzentration in der kontinuierlichen Phase infolge großer Verdünnung mit einem nicht-aromatischen Lösungsmittel zu niedrig wird — die Peptisierung der Asphaltmizellen stark verringert, so daß in dem Medium mit niedriger Viskosität leicht Flockung stattfinden kann.

Diese für Bitumenlösungen aufgestellten Hypothesen gelten ohne Einschränkung auch für die Asphaltbitumina selbst. Auch hier wird das rheologische Verhalten des kolloiden Systems von dem Peptisierungsgrad der Teilchen der dispersen Phase bestimmt. Wir nehmen an, daß die Z-Bitumina vollständig peptisierte Sole sind und daß die Bitumina von einem ausgesprochenen R-Typ Gelstruktur besitzen.

Die kolloiden Dispersionen, bei denen die Teilchen des dispergierten Stoffes und die des Dispersionsmediums sich nur durch den Kondensations- bzw. Polymerisationsgrad voneinander unterscheiden und bei denen eine kontinuierliche Reihe von Molekülen jeder möglichen Größenordnung vorkommen, werden von Wo. Ostwald (14) und R. Houwink (loc. cit.) isokolloide Dispersionen genannt; letzterer macht dabei noch den Unterschied zwischen Isosolen und Isogelen. Da in den Asphaltbitumina Moleküle von verschiedener Zusammensetzung (Aliphate, Naphthene, Aromaten) polymer homologe Reihen bilden, werden wir, wie Houwink, diese Systeme als gemischte Isosole oder gemischte Isocele bezeichnen.

Die obigen Daten geben zu der Annahme Veranlassung, daß bei gelatinieren Bitumina von ausgesprochenem R-Typ die Asphaltene eine Art Skelett bilden; diese Skelettbildung muß naturgemäß elastische Eigenschaften zur Folge haben.

Die Z-Bitumina weichen auch tatsächlich in ihren elastischen Eigenschaften stark von den

gelatinieren Bitumina des ausgesprochenen R-Typs ab.

Unsere Mitarbeiter Adriani und Limburg (6) haben ein Bitumen von ausgesprochenem R-Typ unter dem Einfluß einer konstanten Schubspannung deformiert. [Diese Versuche können in einem Torsionsapparat (15) oder in einem Rohrviskosimeter, bei dem eine Bitumensäule durch hydraulischen Druck in ein Glasrohr gedrückt und die Fließeigenschaft gemessen wird, ausgeführt werden.] Sie beobachteten dabei folgendes:

1. Die Deformationsgeschwindigkeit ist unter dem Einfluß einer konstanten deformierenden Kraft zuerst sehr groß; dann nimmt sie allmählich ab, aber erreicht, sogar nach sehr langer Zeit, noch keinen konstanten Endwert.

2. Wird, nachdem das Bitumen einige Zeit deformiert worden ist, die Schubspannung auf Null reduziert, dann federt das Bitumen über einen beträchtlichen Abstand zurück (siehe auch Saal, loc. cit.). Die Abnahme der Deformationsgeschwindigkeit kann begründet werden durch die Annahme, daß während des Deformationsprozesses elastische Gegenkräfte erzeugt werden, die der angewendeten Schubspannung entgegenarbeiten, so daß die restierende deformierende Kraft = angewendete Schubspannung minus des elastischen Gegenzuges.

Einige Bitumina des Z-Typs zeigten keine oder höchstens nur geringe Elastizität. Der letztere Fall kam nur gelegentlich vor und dann auch nur bei Temperaturen von unter 25° C. Da eins dieser Bitumina etwa 40 Proz. Asphaltene enthielt, folgt daraus, daß die bei den R-Bitumina (und in geringerem Maße auch bei den Bitumina des Normaltyps) gefundene Elastizität keine Funktion des Asphaltengehalts an sich ist, obwohl natürlich die Gegenwart einer gewissen Menge Asphaltene eine wesentliche Vorbedingung ist für die Bildung eines Skeletts und infolgedessen auch für die Bildung elastischer Eigenschaften.

Auf Grund der obigen Hypothesen über die Struktur von Asphaltbitumina ist es deutlich, daß wir diese Unterschiede in den elastischen Eigenschaften den Unterschieden in der Peptisierung der Asphaltene zuschreiben, und daß wir die Entwicklung der elastischen Gegenkräfte, die die Deformationsgeschwindigkeit herabmindern und nach Entfernung der Deformationsspannung Zurückfedern verursachen, auf die Deformation der Gelstruktur zurückführen.

4. Kapitel. Zusammenfassung.

1. Asphaltbitumina können als kolloide Systeme angesehen werden. Die disperse Phase, das sind Asphaltene, besteht aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen von überwiegend aromatischem Charakter mit einem verhältnismäßig niedrigen Wasserstoffgehalt, die durch Polymerisation und Dehydrierung aus niedriger-molekularen Kohlenwasserstoffen gebildet worden sind. Es ist für den vorliegenden Zweck unwesentlich, ob diese Ansicht als die richtige angenommen wird oder die von Nellensteyn, der der Meinung ist, daß die Asphaltmizelle ein in Kohlenwasserstoffe eingeschlossener Kohlenstoffkern ist.

2. Die Asphaltene sind um so besser peptisiert, je mehr Aromaten bzw. Hydroaromaten in dem Dispersionsmedium vorhanden sind.

3. In Bitumina aus aromatenreichen bzw. hydroaromatenreichen Ölen können die Asphaltene so gut peptisiert sein, daß das Fließen dieser Materialien dem Poiseuille'schen Gesetz entspricht, so daß ihre Viskosität von der angewendeten Schubspannung unabhängig ist (rein viskose Z-Bitumina). Bei einer weniger stark peptisierenden Kraft der Maltenfraktion beginnen die Produkte einen etwas plastischen Charakter anzunehmen (Normaltyp). Bei noch geringerer peptisierender Kraft der Maltene — entweder infolge des niedrigen Aromatengehalts des Rohöls oder infolge der Entfernung der Aromaten bzw. Hydroaromaten durch Blasen — haben die erhaltenen Bitumina einen stark plastischen Charakter, d. h. ihre Viskosität hängt in hohem Maße von der angewendeten Schubspannung ab.

4. Der Grad, bis zu welchem das rheologische Verhalten dieser verschiedenen Bitumentypen von dem des rein viskosen Typs abweicht, wird ausgedrückt durch den Neigungswinkel der Penetrations-Temperaturkurve oder durch die Temperaturempfindlichkeit in dem Sinne, daß das Bitumen im allgemeinen einen um so plastischeren Charakter hat, je kleiner der Neigungswinkel der Penetrations-Temperaturkurve ist.

5. Wenn die Penetration bei 25° C und der Schmelzpunkt R. & K. oder die Penetrationen bei zwei verschiedenen Temperaturen bekannt sind, dann kann mit Hilfe des obenerwähnten Index-Nomogramms die Temperaturempfindlichkeit eines Bitumens durch eine Zahl (Index genannt) ausgedrückt werden. Je höher der Index eines Bitumens ist, desto kleiner ist der Neigungswinkel der Penetrations-Temperaturkurve und desto ausgesprochener der plastische Charakter des Bitumens.

6. Um Asphaltbitumina auf ihre Brauchbarkeit in der Praxis beurteilen zu können, ist es wichtig, sie nach ihrer durch einen Index ausgedrückten Temperaturempfindlichkeit zu klassifizieren.

Dieser Index deutet praktisch den Grad an, bis zu welchem das rheologische Verhalten dieser Produkte sich von dem des rein viskosen Typs unterscheidet, und drückt den Unterschied aus, der mit Bezug auf den Peptisierungsgrad der Asphaltene besteht (siehe unter 4. bzw. 3.). Es kann daher wohl auch gesagt werden, daß diese Klassifikation auf dem Gelatinierungsgrad dieser Produkte beruht.

Die Asphaltbitumina mit einem hohen Index sind als gemischte Isogeale zu betrachten, d. h. Systeme mit einem mehr oder weniger zusammenhängenden Skelett. Sie besitzen typische Gelseigenschaften, wie z. B. Elastizität, Synäresis und manchmal Thixotropie. Je niedriger der Index des Produktes ist, desto geringer ist der Zusammenhang zwischen den Baustoffen (Asphaltene) des Skeletts. In den Z-Bitumina kommen die obengenannten Gelseigenschaften beinahe gar nicht vor.

7. Die in dieser Abhandlung entwickelten Arbeitshypothesen geben ein ungefähres Bild von dem Aufbau der Asphaltbitumina; hierdurch wird es, allgemein genommen, möglich, das so stark voneinander abweichende rheologische Verhalten der verschiedenen Typen dieser komplizierten Kohlenwasserstoffmischungen zu verstehen.

Literaturverzeichnis.

1. Saal, World Petr. Congress (London 1933), Preprint 96.
2. Saal und Koens, J. Inst. Petr. Techn. **19**, 176 (1933).
3. Schlußfolgerungen unseres Mitarbeiters Dr. Klinsenberg, nicht veröffentlicht.
4. R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Bd. 11 (Leipzig 1934).
5. Bingham, J. Rheology **1**, 510 (1930).
6. Noch nicht veröffentlicht.
7. V. Kalichevsky und S. Fulton, Nat. Petr. News **23**, Nr. 51 (1931).
8. A. N. Sakhanov, Neft i slancevoc Choz. **7**, 933 (1924); Chem. Abstr. **1925**, II, 3158.
9. F. J. Nellensteyn, Bereiding en Constitutie van Asphalt, Diss. Delft 1935; J. Inst. Petr. Techn. **10**, 311 (1924); **11**, 346 (1925); **14**, 134 (1928).

10. C. Mack, J. physic. Chem. **36**, 2901 (1932) und Proceedings of the technical sessions of the Assoc. of Asphalt Paving Technologists held at Washington 1933, 9. Dez., S. 40—53.
11. H. Marcusson, H. Burchartz und P. Wilke, Die natürlichen und künstlichen Asphalte (1931).
12. W. Stern, In Vorbereitung.
13. Für Definition und Beschreibung von Synäresis siehe: H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1932), Bd. II, 642.
14. W. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Teil I, 5. Ausgabe (Dresden 1919) S. 128.
15. Siehe auch Trouton und Andrews, Philos. Mag. **19**, 347 (1904).

Topische Struktur der Ölmoleküle und Verfilmungsvorgang.

Von *B. F. H. Scheifele (Heidelberg)*. (Eingegangen am 1. Juni 1936.)

In Kolloid-Z. **75**, 223 (1936) hat A. V. Blom über die topische Struktur der Ölmoleküle Anschauungen entwickelt, die sich mit dem Ergebnis früherer Arbeiten von mir weitgehend decken.

In einer zuerst in Farben-Ztg. **43**, 739 (1927) und dann in Z. angew. Chem. **42**, 787 (1929) veröffentlichten Theorie des Trockenvorganges und der Wärmepolymerisation fetter Öle habe ich erstmals Raummodelle der Triglyzeridmoleküle aufgestellt und dann in Fettchem. Umschau **40**, 141 (1933) diese dreidimensionale Struktur der Glyzeridmoleküle als günstigste räumliche Anordnung für den physikalischen Vorgang der Spreitung darzulegen versucht. Ich bin hierbei zu der Folgerung gelangt, daß besonders diejenigen Stoffe zur Verfilmung geeignet sind, welche schon von sich aus eine solche dreidimensionale Struktur aufweisen, daß sie sich bei minimaler Deformation der Molekül- bzw. Makromolekülform in Richtung der im Film wirksamen dreidimensionalen Kohäsions- und Adhäsionskräfte einstellen können.

Das erstmals von mir aufgestellte dreidimensionale Modell der Ölmoleküle hatte die sehr anschauliche Form des „dreiarmligen Polypen“ und wurde dann mehrfach auch von anderen Forschern übernommen.

Die sich an den Vorgang der Spreitung anschließenden Reaktionen der Verfilmung versuchte ich damals durch die von den ungesättigten Bindungen ausgehenden Kraftfelder, die jetzt von Blom als aktive Bezirke bezeichnet werden, zu erklären, die zu einer Verkettung und Verfilzung der Moleküle und zur Bildung eines inneren Gelgerüsts im Film Anlaß geben.

Die Rolle des Luftsauerstoffs beim Übergang des flüssigen in den scheinbar festen Filmzustand habe ich dahin charakterisiert, daß der einwirkende Sauerstoff das Gelgerüst verfestigt, indem an

solchen Stellen, wo die Verkettung der Moleküle noch so gering ist, daß die Kraftfelder der ungesättigten Bindungen noch eine Wirkung nach außen haben, das Sauerstoffmolekül eingefangen wird und eine Verbindungsbrücke zwischen den vorher nur lose zusammenhängenden Ölmolekülen bildet.

Das von A. V. Blom entwickelte Modell des Ölmoleküls wird meines Erachtens der konsequenter räumlichen Betrachtungsweise des Spreitungs- und Verfilmungsvorganges fetter trocknender Öle nicht ganz gerecht. Es ist nämlich nicht einzusehen, warum die von der Glyzerinachse ausgehenden drei Fettsäurereste (die „Polypenarme“) nur in zueinander parallelen Ebenen, also nur in zwei Dimensionen frei beweglich sein sollen. Da die Fettsäurereste mit etwa 24 Å Kettenlänge etwa 7—9mal länger als die Glyzerinachse sind, würde das Blom'sche Molekülmodell eine schuppen- oder scheibenförmige Struktur aufweisen. Infolge dieser scheibenförmigen Gestalt der Ölmoleküle wäre aber zu erwarten, daß die fetten Öle bei gleichmäßiger Strömung sogenannte Strömungsdoppelbrechung zeigen. Da solche Beobachtungen nicht vorzuliegen scheinen, ist das Bestehen scheibchenförmiger Moleküle sehr unwahrscheinlich. Ferner scheint mir das Blom'sche Modell auch keine ausreichende Möglichkeit für die Entfaltung von Adhäsionskräften der Ölmoleküle gegenüber der Filmunterlage zuzulassen.

Bei dem von mir erstmals im Jahre 1927 entwickelten Raummodell der Triglyzeridmoleküle fetter Öle mit Orientierung der drei Fettsäurereste nach den drei verschiedenen Raumrichtungen wird hingegen auch der Adhäsion Rechnung getragen (vgl. Fettchem. Umschau **40**, 142, 1933) und eine bevorzugte Orientierung der Moleküle bzw. Makromoleküle bei Strömung ausgeschlossen.