

dem Deutsch-Französischen Kriege die chemische Industrie einen erneuten Aufschwung nahm, wurde bereits die 9. Auflage von diesem Handbuche mit besonderer Berücksichtigung der Gewerbestatistik herausgegeben. Nach Wagners Tode übernahm Fischer die Fortsetzung, indem er den Inhalt und Umfang dieses Handbuches außerordentlich erweiterte. Die 1889 herausgegebene 13. Auflage war im Umfang fast dreimal so groß wie die neunte Auflage von 1873. Wieviel Arbeit auf dieses Handbuch verwendet worden ist, erkennt jeder, der es als Nachschlagebuch gebraucht.

In seinem hohen Alter übernahm Fischer noch die im Verlag von Otto Spamer in Leipzig herausgegebene Sammlung: „Die chemische Technologie in Einzeldarstellungen“ die in zwei Abteilungen: „Allgemeine chemische Technologie“ und: „Spezielle chemische Technologie“ erscheint. Von dieser Sammlung sind bereits mehr als 20 Werke fertig gestellt, und Fischer hat es verstanden, für jedes Gebiet den richtigen Verfasser zu finden, so daß die Spamer'sche Sammlung bereits einen würdigen Platz in der chemisch-technischen Literatur gefunden hat. Fischer selbst hat für den Teil: „Spezielle chemische Technologie“ 2 Bände bearbeitet, und zwar: „Kraftgas, seine Herstellung und Beurteilung“, und „Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung“. Das letzte Werk ist 1914 erschienen, als er bereits sein 70. Lebensjahr überschritten hatte. Man erkennt daraus seine hervorragende Arbeitskraft und unermüdliche Tätigkeit, die er trotz seiner Kränklichkeit in den letzten Lebensjahren immer noch der chemisch-technischen Literatur widmete.

Precht. [A. 126.]

## Der chemische Aufbau der Naturasphalte.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

(Eingeg. 28.7. 1916.)

Nach Clifford Richardson, der sich um die Chemie und Analyse der Asphalte große Verdienste erworben hat, unterscheidet man als Bestandteile der natürlichen Asphaltbitumina Petrolene, Malthene, Asphaltene und Carbene. Petrolene sind die beim Erhitzen auf 180° flüchtigen Anteile, Malthene die bis 180° nicht flüchtigen, in Benzin löslichen, Asphaltene die in Benzin unlöslichen, aber in kaltem Tetrachlorkohlenstoff löslichen Stoffe. Als Carbene endlich werden die auch in kaltem Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen, in Schwefelkohlenstoff aber löslichen Anteile bezeichnet, welche sich freilich in beträchtlicher Menge nur in einzelnen Asphaltiten finden.

Die von Richardson gegebene Einteilung bedarf insofern der Ergänzung, als durch neuere Untersuchungen<sup>1)</sup> des Verfassers nachgewiesen ist, daß in den Asphaltaten beträchtliche Mengen verseifbare Stoffe vorkommen, die in obiger Einteilung nicht aufgeführt sind. Außerdem erscheint es geboten, nach einer Einteilung zu suchen, welche sich nicht nur auf Löslichkeitsunterschiede gründet, sondern auch der chemischen Eigenart der einzelnen Bestandteile Rechnung trägt.

Bei Beurteilung des chemischen Aufbaues der Asphaltat hat man davon auszugehen, daß die Asphalte, woran zur Zeit wohl nicht mehr zu zweifeln ist, in der Mehrzahl der Fälle aus Erdölen durch Verdunsten der leichten Öle und mehr oder minder weitgehende Umwandlung der zurückbleibenden hochsiedenden Bestandteile entstanden sind. Die Erdöle bestehen nun im wesentlichen aus einem Gemisch von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche wiederum teils der aliphatischen Reihe angehören, teils cyclischen Charakter zeigen, insbesondere aus Naphthenen, Polynaphthenen, Paraffinen, Olifinen, Naphthylenen und Terpenen<sup>2)</sup>. Neben Kohlenwasserstoffen finden sich in geringer Menge Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Von allen diesen Bestandteilen wird man Reste in den Asphaltaten zu suchen haben, außerdem noch durch Oxydation, Polymerisation, Kondensation und Schwefelung gebildete Umsetzungsprodukte dieser Stoffe. Die umgewandelten Anteile lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen, nämlich:

1. Neutrale Erdölharze,
2. Asphaltene,
3. Asphaltogensäuren und deren Anhydride.

Will man einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung der Asphaltbitumina gewinnen, so ist es erforderlich, die genannten Umwandlungsprodukte voneinander und von den unveränderten Ölen zu trennen.

Zu diesem Zwecke verfährt man folgendermaßen:

### Trennung der einzelnen Asphaltbestandteile.

Zunächst werden die in den Asphaltaten enthaltenen freien Säuren (Asphaltogensäuren) abgeschieden. Man löst 5 g Bitumen in 25 ccm Benzol und versetzt die Lösung mit 200 ccm neutralisiertem Alkohol. Hierdurch werden die neutralen Asphaltbestandteile größtenteils ausgefällt, während die freien Säuren in Lösung bleiben. Die Lösung wird nach genügendem Absitzen der Fällung abgegossen und bei Gegenwart von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Natronlauge bis zur Rosafärbung titriert, dann mit dem gleichen Raumteil Wasser versetzt und nach dem Verfahren von Spitz und Höning zur Entfernung unverseifter Stoffe mit Benzol ausgeschüttelt. Die alkoholische Seifenlösung wird eingedampft, nach Aufnehmen mit Wasser werden die Säuren durch Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Man erhält so braune, harzige Massen, welche in Benzin nur wenig, reichlich in Benzol und zum größten Teil in Chloroform löslich sind. Aus dem Bitumen von Trinidadrohasphalt wurden 6,4% Säuren, aus raffiniertem Bermudezaspalt 3,5% abgeschieden.

Zur Gewinnung der in Form von Anhydriden vorliegenden Säuren werden die nach Spitz und Höning ausgeschüttelten unverseiften Anteile mit dem durch Alkohol aus der ursprünglichen Benzollösung ausgeschiedenen pechartigen Stoffen vereinigt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Benzol verseift. Die Isolierung der gebildeten Säuren erfolgt dann wie oben bei Abscheidung der freien Säuren beschrieben. Erhalten wurden aus dem Trinidadbitumen 3,9%, aus Bermudezbitumen 2%.

Nach Abscheidung der verseifbaren Bestandteile werden behufs Gewinnung der Asphaltene die gesamten mit Alkali nicht in Reaktion getretenen Anteile in etwa 10 ccm Benzol gelöst, die Lösung wird in 200 ccm bis 50° siedenden Benzins eingegossen. Die Asphaltene scheiden sich als braunschwarzes Pulver aus, das mit Benzin nachgewaschen und nach dem Trocknen gewogen wird. Trinidadabitumen ergab 37%, Bermudezbitumen 35,3% Asphaltene.

Die von den Asphaltaten abfiltrierte Benzinlösung enthält noch Erdölharze und unverändertes Erdöl, deren Trennung zweckmäßig folgendermaßen erfolgt: Die erhaltene Benzinlösung wird konzentriert, bis ihr Volum nur noch etwa 25 ccm beträgt. Diese verteilt man auf 25 g Fullererde, die sich in einer Soxhlethülse befinden, und extrahiert dann erschöpfend mit leicht ( $-50^\circ$ ) siedendem Benzin. Sollte die erhaltene Lösung dunkel gefärbt sein, so wird sie nochmals durch eine Schicht Fullererde hindurchgegossen, worauf man mit Benzin nachwäscht. Nach dem Abdestillieren des Benzins erhält man dann die öigen Bestandteile der Asphaltat als helle Masse etwa von der Konsistenz zäher Mineralöle.

In der Fullererde werden die Erdölharze benzolunlöslich zurückgehalten. Sie sind durch erschöpfendes Ausziehen mit Chloroform abscheidbar.

Die festgestellten Mengen betragen: bei Trinidadaspalt 23% Erdölharze und 31% Öl; bei Bermudezaspalt 14,4% Erdölharze und 39,6% Erdöl.

Außer Säuren, Anhydriden, Asphaltaten, Erdölharzen und unverändertem Erdöl enthalten Trinidad- und Bermudezaspalt sowie die meisten übrigen Asphaltat, abgesehen von mineralischen Verunreinigungen und Pflanzenfasern, keine weiteren Bestandteile. In einzelnen Asphaltiten (hauptsächlich im Grahamit) sind von Richardson beträchtliche Mengen von sog. Carbenen, das sind in kaltem Tetrachlorkohlenstoff im Gegensatz zu den Asphaltaten unlösliche, in Schwefelkohlenstoff aber lösliche Verbindungen, nachgewiesen. Hin und wieder wurden außerdem in orga-

<sup>1)</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 36, 803 [1912].

<sup>2)</sup> Vgl. Marcusson, Chem.-Ztg. 35, 729 [1911] u. 37, 533 u. 550 [1913].

nischen Flüssigkeiten unlösliche Bitumina aufgefunden (so z. B. im Asphalt von Bentheim). Auf diese Bestandteile ist hier ihres ausnahmsweisen Vorkommens wegen vorläufig nicht näher eingegangen.

Eine tabellarische Übersicht über die festgestellte Zusammensetzung der Bitumina von Trinidad- und Bermudez-asphalt folgt nachstehend.

Tabelle 1.

Bitumen aus	Freie Asphal-	Innere An-	Asphal-	Erdöl-	Unverän-
	phat-	hydride der	tene	harze	derte ölige
	gensäuren	Asphal-	%	%	Anteile
Trinidadroh-					
asphalt . . . .	6,4	3,9	37,0	23,0	31,0
Raff. Bermudez-					
asphalt . . . .	3,5	2,0	35,3	14,4	39,6

### Bildung und Zusammensetzung der Asphaltbestandteile.

#### 1. Ölige Bestandteile.

Die gemäß vorstehendem aus den Asphalten abscheidbaren ölichen Anteile zeigen völlig das Verhalten dickflüssiger fluoreszierender Mineralöle und weisen wie diese merkliche optische Aktivität (Rechtsdrehung) auf. Ihr spezifisches Gewicht liegt unter 1. Sie bestehen in der Hauptsache aus einem Gemisch gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe, unter denen die ersteren (Naphthene, Polynaphthene und Grenzkohlenwasserstoffe) stark überwiegen. Die Jodzahl liegt etwa in gleicher Höhe wie bei dickflüssigen Mineralölen. So wurde die Jodzahl (Hubbell-Wallier) der ölichen Bestandteile von Trinidadrohasphalt zu 16,6, von raffiniertem Bermudezaspalt zu 18,0 festgestellt. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe reagieren zum Teil mit Formaldehyd und Schwefelsäure unter Bildung wasserunlöslicher Formolite, was auf cyclischen Charakter hinweist. Neben Kohlenwasserstoffen finden sich in geringer Menge ebenso wie in Mineralölen Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen.

Besonders charakteristisch für die ölichen Bestandteile der Naturasphalte ist ihr geringer Gehalt an festem Paraffin (meistens unter 1%). Offenbar neigen zur Asphaltbildung hauptsächlich paraffinarne Öle, während Öle mit Paraffinbasis weniger veränderlich sind. Demgemäß konnte auch Richardson<sup>3)</sup> feststellen, daß Roherdöle mit beträchtlichem Paraffingehalt nur wenig Asphaltstoffe enthalten und infolgedessen bei der Destillation wenig Koks ergeben, während asphaltreiche große Mengen Koks hinterlassende Rohöle wenig oder gar kein Paraffin aufweisen.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen gleichen die ölichen Bestandteile der Naturasphalte vollkommen den dickflüssigen Mineralölen.

#### 2. Erdölharze.

Die Erdölharze bilden die erste Übergangsstufe von den Erdölkohlenwasserstoffen zu den Asphalten. Sie finden sich, nach Hold'e<sup>4)</sup> und Eickmann<sup>5)</sup>, in geringer Menge bereits vorgebildet in den meisten Mineralmaschinenölen. Größere Mengen bilden sich, wenn man die genannten Öle einige Zeit auf höhere Temperatur, z. B. 120° erhitzt, unter gleichzeitiger Dunkelfärbung der Öle und Sauerstoffaufnahme aus der Luft. Ebenso wie Luftsauerstoff wirkt Schwefel. Dieser löst sich in den Ölen unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

Die Erdölharze sind feste, rotbraun- bis braunschwarz gefärbte Massen, die bereits unter 100° (auf siedendem Wasserbade) schmelzen. Sie sind ebenso wie die Mineralöle in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin<sup>6)</sup> sehr leicht löslich, in Aceton lösen sie sich aber im Gegensatz zu leichten Mineralmaschinenölen selbst in der Hitze

<sup>3)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 5, 462 [1913].

<sup>4)</sup> Petroleum 2, 709 und 1080 [1907].

<sup>5)</sup> Sie werden aber von Benzin nicht gelöst, wenn sie von Fullererde absorbiert sind (siehe oben Trennung der Erdölharze von unverändertem Öl).

nur wenig. Ihr spezifisches Gewicht liegt nahe 1. Charakteristisch sind für die Erdölharze folgende Reaktionen:

Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure bei — 10° gehen sie in hellbraun gefärbte Isonitrooverbindungen (Nitrosäuren) über, welche sich leicht in alkoholischem Kali unter Salzbildung lösen. Beim Erwärmen der Lösung tritt Abspaltung von salpetriger Säure ein. Erhitzen der Erdölharze mit konz. Schwefelsäure auf 100° führt zu wasserunlöslichen Schwefelsäureverbindungen, bei Einwirkung von Schwefelsäure und Formaldehyd entstehen schwer lösliche Niederschläge. Oxydiert man die Erdölharze in Pyridinlösung mit Permanganat, so gelangt man zu festen Säuren, welche charakteristische Alkalosalze zu bilden vermögen. Essigsäureanhydrid reagiert nicht mit den Harzen, auch Magnesiumjodmethyl wirkt nicht ein; die Harze enthalten also keinen Hydroxylsauerstoff. Das Jodabsorptionsvermögen der Erdölharze ist größer als dasjenige der Mineralöle. So wurde die Jodzahl der Harze des Trinidadaspalts zu 33,7 festgestellt. Beim Behandeln der Harze mit Quecksilberbromid in ätherischer Lösung bilden sich unlösliche, auf Gegenwart von organischen Sulfiden hinweisende Niederschläge.

Die Zusammensetzung der Erdölharze ist im nachfolgenden unter „Asphaltene“ behandelt.

#### 3. Asphaltene.

Die Asphaltene vermögen sich aus den Erdölharzen sowohl durch weitere Einwirkung von Sauerstoff oder Schwefel wie auch durch intramolekulare Atomverschiebung zu bilden. Was erstere Bildungsweise anlangt, so entstehen Asphaltene z. B. durch länger währendes Erhitzen schwerer Mineralöle an der Luft, indem die primär sich bildenden Harze mehr und mehr umgewandelt werden. Scheidet man aus Asphalten die Erdölharze mittels Fullererde in der oben beschriebenen Weise in Substanz ab und erwärmt sie einige Zeit auf 120°, so verlieren sie ihre Benzinlöslichkeit, die anfänglich braune Farbe geht gleichzeitig in Tiefschwarz über, die Harze sind in benzinunlösliche Asphaltene übergegangen. Bisweilen beobachtet man auch, wenn man eine Benzinlösung von Erdölharzen bei Zimmerwärme verdunsten läßt und dann wieder mit Benzin aufnimmt, daß ein Teil unlöslich zurückbleibt. Auf Bildung von Asphaltenen aus Erdölharzen durch intramolekulare Atomverschiebung wird man aus Untersuchungen über Wietzer Rohöl schließen können, die von D. Hold'e<sup>6)</sup> begonnen und später von G. Meyerheim fortgeführt sind.

Das Öl wurde in gut verschlossenen, zum Teil bis an den Rand gefüllten Flaschen mehrere Monate teils im Licht, teils im Dunkeln aufbewahrt. Nach der Lagerung wurde der Gehalt an benzinunlöslichen Asphaltenen bestimmt. Er war in jedem Falle erheblich größer als ursprünglich.

Äußerlich stellen die Asphaltene ein dunkelbraun bis schwarz gefärbtes Pulver dar. Sie schmelzen nicht beim Erhitzen, sondern blähen sich nur unter Zersetzung auf unter Hinterlassung von schwerverbrennlicher Kohle. Beim Glühen im Röhrchen bilden sich keinerlei Destillate. Das spezifische Gewicht der Asphaltene liegt über 1. Sie sind fast unlöslich in Alkohol und Benzin, wenig löslich in Äther und Aceton, völlig löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Elementarzusammensetzung von Asphaltenen aus Trinidadaspalt im Vergleich zu der Zusammensetzung des Gesamtbitumens geht aus der folgenden Zusammenstellung (nach Analysen von C. L. Richardson) hervor:

Tabelle 2.

	Gesamtbitumen	Asphaltene
	%	%
Kohlenstoff . . . . .	82,33	82,0
Wasserstoff . . . . .	10,69	7,8
Schwefel. . . . .	6,16	10,9
Stickstoff . . . . .	0,81	—
	99,99	100,7

Besonders charakteristisch ist für die Asphaltene der Naturasphalte ihr hoher Gehalt an Schwefel. Die vorliegenden Schwefelverbindungen sind durch Lichtempfindlichkeit

<sup>6)</sup> Mitteilg. Materialprüfungsamt 27, 143 [1909].

keit ausgezeichnet. Sie gehen unter dem Einfluß des Lichtes in eine unlösliche Modifikation über. Hierauf beruht die Verwendung der Naturasphalte, insbesondere des an hochgeschwefelten Bestandteilen reichen syrischen Asphalts, in der Reproduktionstechnik. Der syrische Asphalt enthält nach Untersuchungen von K a y s e r und V a l e n t a drei Bestandteile, das alkohollösliche  $\alpha$ -Harz von der Formel  $C_{32}H_{46}S$  mit 7% Schwefel, das aus den alkoholunlöslichen Anteilen durch Äther ausziehbare  $\beta$ -Harz  $C_{64}H_{92}S_3$ , Schwefelgehalt 10%, und das in Äther unlösliche, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösliche  $\gamma$ -Harz  $C_{32}H_{42}S_2$  mit 13% Schwefel. Das  $\alpha$ -Harz ist am wenigsten, das  $\gamma$ -Harz am stärksten lichtempfindlich. Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft können freilich die drei Harze nicht mehr als Individuen angesehen werden. Offenbar enthält das  $\alpha$ -Harz ölige Anteile, Asphaltogensäuren und deren Anhydride, daß  $\beta$ -Harz die Hauptmenge der vorliegenden Erdölharze neben geringeren Mengen von Asphaltenen, das  $\gamma$ -Harz die ätherunlöslichen Bestandteile der Asphaltene.

Auf Grund seiner Untersuchungen hat K a y s e r vorgeschlagen, nur die stark lichtempfindlichen ätherunlöslichen Bestandteile des syrischen Asphalts in der Heliographie zu verwenden. Auf einen zweckmäßigeren Weg hat später V a l e n t a hingewiesen. Er erhielt syrischen Asphalt in Cumollösung mit 12% Schwefel 3—4 Stunden zum Sieden und gewann auf diese Weise nach Abdampfen des Cumols fast ausschließlich das hochlichtempfindliche  $\gamma$ -Harz. Die Beobachtung V a l e n t a s ist jetzt völlig erklärlich auf Grund der oben bereits erwähnten Feststellung, daß sowohl die öligen Anteile der Asphalte wie auch die Erdölharze und Asphaltogensäuren beim Behandeln mit Sauerstoff oder Schwefel in Asphaltene überzugehen vermögen.

Die Reaktionen der Asphaltene gegenüber rauchender Salpetersäure, konz. Schwefelsäure, Formaldehyd und Schwefelsäure, Quecksilberbromid und Essigsäureanhydrid sind nahezu die gleichen wie oben für Erdölharze angegeben. Durch Permanganat werden die Asphaltene in Pyridinlösung schwieriger als die Harze angegriffen; es ist erforderlich, auf etwa 100° zu erwärmen.

Das Jodabsorptionsvermögen der Asphaltene ist auffallend hoch. So wurde die Jodzahl von Asphaltenen aus Trinidadaspalt zu 40,2, aus Bermudezasphalt zu 27,8 festgestellt. Beim Trinidadaspalt ergibt sich für die Jodaufnahme der einzelnen Bestandteile folgendes Bild:

Material	Jodzahl
Gesamtbitumen	37,7
Ölige Bestandteile	16,6
Asphaltogensäuren	22,4
Erdölharze	33,7
Asphaltene	40,2

Hier nach nehmen die Asphaltene am meisten Jod auf. Über die Jodzahlen der (nicht in Einzelbestandteile zerlegten) Asphalte liegt bereits eine Untersuchung von L u n g e und K r e p e l k a vor<sup>7)</sup>. Diese Forscher versuchten, mittels der Jodzahlen eine Unterscheidung von Natur- und Kunstrasphalten zu erreichen. Die erhaltenen Zahlenwerte (vgl. Tabelle 3) haben aber keine entsprechenden Unterlagen geliefert.

T a b e l l e 3.

Jodzahlen natürlicher und künstlicher Asphaltbitumina nach Lunge und Krepelka.

Bitumen aus	Jodzahl
<b>Naturasphalt von</b>	
Limmer	23,4
Lobsann	33,8
Seyssel	44,3
Val de Travers	26,5
Tataros	39,7
Bermuda	46,3
Trinidad	54,1
Selenico	47,0
Utah (Gilsonit)	46,7

7) Chem.-Ztg. 28, 177 [1904].

Erdöl rückstand von	
Galizien	44,8
Wietze	52,0
Beaumont	47,0
Steinkohleenteerpech	
Hartpech	64,4
Weichpech	69,3

Immerhin ist aus den Untersuchungen von L u n g e und K r e p e l k a geschlossen worden, daß die Asphalte ungesättigte Körper sind<sup>8)</sup>. Hierzu ist folgendes zu bemerken: Von vornherein ist es unwahrscheinlich, daß aus Erdölen, welche in der Regel nur eine Jodzahl von 3—17 aufweisen, durch Oxydation oder Schwefelbehandlung stärker ungesättigte Körper entstehen. Man hat daher in Betracht zu ziehen, ob nicht etwa bei der Bestimmung der Jodzahl Substitution von Jod stattgefunden habe, zumal von F a h r i o n nachgewiesen ist, daß sauerstoffhaltige Körper, z.B. Phenole, auch bei Fehlen aliphatischer Doppelbindungen mit der v. H ü b l s chen Jodlösung zu reagieren vermögen. Zur Klärung der Sachlage wurde neben der Feststellung des Jodaufnahmevermögens die Bestimmung der Bromzahl vorgenommen und zwar nach dem P a r k e r M c I l l i n e y schen Verfahren, weil dieses quantitativ zu ermitteln gestattet, inwieweit Halogen addiert und substituiert wird. Hierzu wurden 0,5276 g Asphaltene aus Trinidadaspalt in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 20 ccm einer  $1/5$ -n. Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Ausführung der Reaktion erfolgt zweckmäßig in einem Scheidetrichter von 300—500 ccm Inhalt. Nach etwa 2 Minuten langer Einwirkung der Bromlösung füllt man das Glasrohr des Scheidetrichters mit 10%iger Jodkaliumlösung, kühlst das kugelförmige Gefäß durch etwas Eiswasser und läßt nun durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes 20—30 ccm Jodkaliumlösung einsaugen. Nach gehörigem Durchschütteln wird das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumthiosulfat titriert. So wurde die Gesamtbromzahl unter Berücksichtigung des Ergebnisses einer blinden Probe zu 30,2 festgestellt, was einer Jodzahl 47,9 entsprechen würde. Die entfärbte Reaktionsflüssigkeit wird behufs Ermittlung der abgespaltenen Bromwasserstoffsäure mit 5 ccm einer 2%igen Kaliumjodatlösung versetzt, wodurch eine dem Bromwasserstoff äquivalente Menge Jod frei wird. Diese wurde dann ebenfalls durch Natriumthiosulfat bestimmt. Im vorliegenden Falle wurde die Menge des infolge von Substitution als Bromwasserstoffsäure abgespaltenen Broms zu 4,8% ermittelt. Der doppelte Betrag ist von der Gesamtbromzahl abzuziehen, wenn man die Menge des lediglich addierten Broms feststellen will. Die Additionsbromzahl ergibt sich nach vorstehendem zu 20,6, entsprechend einer Jodzahl 32,6. Aus dem Ergebnis geht hervor, daß bei der Bestimmung der Jod- und Bromzahl der Asphaltene des Trinidadaspalts der weitaus größte Teil des aufgenommenen Halogens addiert, nicht substituiert wird.

Aus diesem Befund ist aber noch nicht zu schließen, daß die Asphaltene ungesättigte Körper sind. Wie durch die Quecksilberbromidprobe nachgewiesen ist, sind in den Asphaltenen beträchtliche Mengen von Sulfiden enthalten, von denen bekannt ist, daß sie unter Änderung der Wertigkeit des Schwefels zwei Atome Brom aufzunehmen vermögen. Daß solche „Sulfoniumbromide“ entstehen, wurde folgendermaßen nachgewiesen: Bei der Bestimmung der Bromzahl der Asphaltene des Trinidadaspalts schieden sich auf Zusatz von Bromlösung zu der Tetrachlorkohlenstofflösung der Asphaltene beträchtliche Mengen von Bromiden unlöslich ab. Diese enthielten neben Brom reichliche Mengen Schwefel. Die in der Tetralösung verbliebenen Anteile wurden nach Verdampfen des Lösungsmittels mit Benzol aufgenommen und in dieser Lösung mit einer ätherischen Lösung von Quecksilberbromid versetzt. Es entstand kein Niederschlag, während die ursprünglichen Asphaltene bei gleicher Behandlung beträchtliche Fällung ergaben. Somit haben gerade diejenigen Anteile der Asphaltene, welche mit Quecksilberbromid reagieren, d. h. also die Sulfide, auch auf Zusatz von Brom schwerlösliche Bromide gebildet. (Schluß folgt.)

8) Köhler-Graefe, Chemie und Technologie der natürl. und künstl. Asphalte 1913, S. 88.

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 349—352

Aufsatzteil

19. September 1916

## Der chemische Aufbau der Naturasphalte.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

(Schluß von S. 348.)

Daß das Bromaufnahmevermögen der Asphalte auf Schwefelverbindungen zurückzuführen sei, ist schon vor einer Reihe von Jahren von C. Richardson vermutet worden. Seine nach dieser Richtung hin vorgenommenen Versuche haben jedoch ergeben, daß die erwarteten Beziehungen nicht bestehen. Asphalte mit hohem und niedrigem Schwefelgehalt geben zum Teil fast gleiche Bromzahlen, wie aus der nachfolgenden, von Richardson herrührenden Tabelle 4 hervorgeht.

Tabelle 4.

Beziehungen zwischen Schwefelgehalt und Bromzahlen von Asphaltene nach Richardson.

Material	Schwefel %	Bromabsorption %
Trinidadaspalt	6,2	30,4
Bermudezaspalt	5,2	29,7
dsgl., weicher	5,9	21,8
dsgl.	5,9	32,7
noch weicher	—	20,8
Pennsylvaniaresiduen	0,6	20,8
dsgl.	0,46	22,2
Ohioresiduen	2,26	34,1
dsgl.	2,07	33,4•

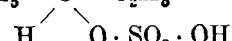
Auf Grund seiner Untersuchungen ist Richardson zu der Annahme gelangt, daß nicht Schwefelverbindungen, sondern die in den Asphaltene enthaltenen, damals noch wenig bekannten Kohlenwasserstoffe die hohen Bromzahlen bedingen. Mittels Benzin und Fullererde lassen sich jetzt, wie oben gezeigt wurde, die Kohlenwasserstoffe der Asphalte in unveränderter Form abscheiden. Sie haben aber von allen Bestandteilen der Asphalte die niedrigsten Jodzahlen, beim Trinidadaspalt 16,6, beim Bermudezaspalt 18,0. Andererseits ist durch die Abscheidung des in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen schwefelreichen Bromides (siehe oben) bewiesen, daß bromaufnehmende Schwefelverbindungen in den Asphaltene enthalten sind. Diese können aber nicht die alleinigen Träger der Bromaddition sein, weil sonst nicht verständlich wäre, daß auch schwefelarme Asphalte hohe Bromzahlen zeigen. Es hat sich nun ergeben, daß neben den Schwefelverbindungen auch gewisse in den Asphaltene enthaltene Sauerstoffverbindungen Halogen zu binden vermögen. Die Sauerstoffverbindungen enthalten den Sauerstoff in Brückenbindung und sind ähnlich konstituiert wie die vorliegenden Schwefelverbindungen. Letztere sind zum Teil als Sulfide gekennzeichnet, die entsprechenden Sauerstoffverbindungen müssen folgerichtig Äther sein. Von Äthern ist es aber bekannt, daß sie zwei Atome Brom oder ein Molekül Jodwasserstoff unter Bildung von (salzartigen) Oxoniumverbindungen aufzunehmen vermögen, indem der ursprünglich zweiwertige Sauerstoff in vierwertigen übergeht. Bei dieser Erklärung erscheint es verständlich, daß die Asphaltene, obwohl im üblichen Sinne gesättigte Körper, trotzdem Halogen zu addieren vermögen. Außer Äthern (und Sulfiden) kommen übrigens als Träger der Halogenabsorption auch Verbindungen in Betracht, welche den Sauerstoff oder Schwefel ringförmig in Brückenbindung enthalten. Vermag doch beispielsweise das von Collie und Tickle untersuchte Dimethylpyron mit Leichtigkeit Halogenwasserstoff aufzunehmen.

Zugunsten der Auffassung, daß die Asphaltstoffe ungesättigt seien, ist noch ihre Eigenschaft angeführt worden,

sich in konz. Schwefelsäure zu lösen<sup>9</sup>). Nun weist zwar bei Vorliegen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe Löslichkeit in Schwefelsäure im allgemeinen auf ungesättigten Charakter hin, der gleiche Schluß ist aber nicht ohne weiteres zulässig bei Gegenwart von Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen. Die nähere Prüfung der Frage hat folgendes ergeben: Läßt man konz. Schwefelsäure auf eine Lösung von Asphaltene in Benzol oder Paraffinum liquidum bei Zimmerwärme einwirken, so tritt sofortige nahezu quantitative Ausfällung ein. Der Niederschlag zeigt das Aussehen der ursprünglichen Asphaltene. Hiernach und auf Grund von Literaturangaben<sup>10</sup>) wurde daher zunächst angenommen, daß durch die Schwefelsäure lediglich eine Ausflockung der kolloidal gelösten Asphaltene stattgefunden habe. Es zeigte sich jedoch, daß der Niederschlag, auch nach völligem Auswaschen der Schwefelsäure, in Benzol selbst in der Hitze fast unlöslich war, während sich die Asphaltene leicht lösten. Es war somit eine Polymerisation unter Aufhebung von Doppelbindungen in Betracht zu ziehen. Die weitere Untersuchung ergab jedoch, daß eine eigenartige Schwefelsäureverbindung vorlag. Der Schwefelgehalt war von 4,2 auf 7,0% gestiegen. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlichem Druck trat Abspaltung von Schwefelsäure ein. Die Verbindung löste sich weder in Ammoniak, noch in wässrigem oder alkoholischem Kali, dagegen leicht in Pyridin. Die Pyridinlösung konnte beliebig mit Wasser verdünnt werden, beim Schütteln trat Schäumen auf wie bei Seifenlösungen (wird eine Pyridinlösung der ursprünglichen Asphaltene mit Wasser versetzt, so tritt sofort Ausfällung ein). Die Pyridinwasserlösung der Schwefelsäureverbindung wird durch Kochsalz, Chlorammon, Chlorbarium, Silbernitrat sofort gefällt, die Fällungen erwiesen sich aber nicht als Salze, vielmehr hatte nur eine Ausflockung der Verbindung stattgefunden. Durch Eindampfen der Pyridinlösung wurde die Verbindung ebenfalls unverändert zurückerhalten.

Läßt man konz. Schwefelsäure auf Asphaltene statt wie oben bei Zimmerwärme bei etwa 100° unter Ausschluß eines Lösungsmittels einwirken, so tritt zunächst Lösung ein, dann wird allmählich die Masse unter Entwicklung von etwas schwefriger Säure dicksalbig. Nach Eingießen in Wasser erhält man schwarze Produkte, die jetzt selbst in Pyridin nur noch wenig löslich sind. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure spalten sie Schwefelsäure ab.

Das mitgeteilte Verhalten der Asphaltene spricht nicht für Gegenwart ungesättigter Körper. Bei Vorliegen einer Doppelbindung war zu erwarten, daß die Asphaltene durch die Säure entweder polymerisiert oder in Alkylschwefelsäuren bzw. Sulfosäuren übergeführt würden. Beide Säurearten sind zumeist wasserlöslich und bilden beständige Salze, was beides im vorliegenden Falle nicht zutraf. Das Verhalten des aus Schwefelsäure und Asphaltene in der Kälte erhaltenen Produktes deutet vielmehr darauf hin, daß eine Oxonium- oder Sulfoniumverbindung entstanden ist. Schwefelsäure-Oxoniumverbindungen sind bereits in größerer Zahl von J. Kendall und C. D. Carpenter hergestellt<sup>11</sup>). Die entsprechende Äthylätherverbindung würde die Formel  $C_2H_5-O-C_2H_5$



haben und einerseits salzartigen Charakter zeigen, andererseits infolge der Gegenwart eines freien Hydroxyls im Schwefelsäurerest schwach saure Eigenschaften aufweisen, ein Verhalten, das demjenigen der oben beschriebenen Asphaltene-Schwefelsäureverbindung entsprechen würde.

<sup>9</sup>) Vgl. Köhler-Graefe, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte 1913, S. 96 und 98.

<sup>10</sup>) Engler-Höfer, Das Erdöl. Bd. I., S. 138 und 541.

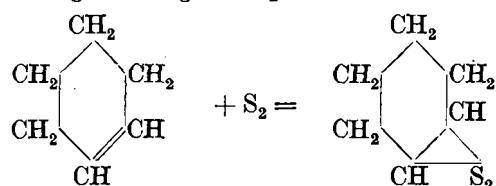
<sup>11</sup>) Chem. Zentralbl. 1915, I, 983.

Erhitzt man die Äthyläther-Schwefelsäureverbindung oder den Äther unmittelbar mit konz. Schwefelsäure auf 100°, so entsteht neben kleinen Mengen Diäthylsulfat Äthylschwefelsäure, die sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Äthylen und schwefliger Säure zersetzt<sup>12)</sup>. In analoger Weise wird zunächst die Einwirkung der Schwefelsäure bei 100° auf Asphaltene verlaufen, weiterhin ist hier aber noch die Möglichkeit zu neuem Ringschluß gegeben, indem das freie Hydroxyl der primär entstehenden Schwefelsäure-Oxoniumverbindung mit einem Kernwasserstoffatom als Wasser austritt. Daß die Oxoniumverbindungen als Zwischenstufen bei Kondensationen eine Rolle spielen, ist schon von Ke n d a l l<sup>13)</sup> angegeben.

Ähnlich wie die Asphaltalte verhalten sich gegenüber Schwefelsäure bei Zimmerwärme und bei  $100^{\circ}$  die Erdölharze. Auch hier entsteht zuerst eine benzolunlösliche Additionsverbindung.

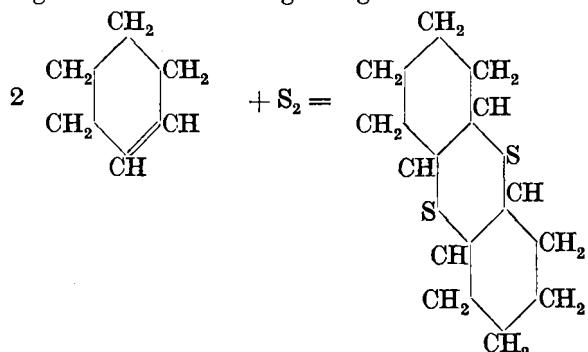
Nach vorstehendem sind die Erdölharze und Asphaltene gesättigte polycyclische Körper, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff Brückenschwefel oder -sauerstoff enthalten, sei es in ringförmiger Bindung oder in Form von Sulfiden oder Äthern. Schwefel und Sauerstoff vermögen sich gegenseitig zu ersetzen. Die Asphaltene zeigen höheren Schwefel- oder Sauerstoffgehalt als die Erdölharze. .

Was den Mechanismus der Bildung von Erdölharzen und Asphaltarten aus Erdölkohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von Schwefel oder Sauerstoff anlangt, so ist zu berücksichtigen, daß die genannten Asphaltstoffe sowohl aus ungesättigten wie auch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen hervorgehen können. Von ungesättigten Kohlenwasserstoffen kommen hauptsächlich Naphthylene und Terpene in Betracht, da aliphatische Olefine in den Erdölen nur in geringer Menge enthalten sind. Die Reaktion zwischen ungesättigtem Kohlenwasserstoff und Schwefel oder Sauerstoff verläuft gemäß der Englerischen Autoxydationstheorie derart, daß ein Molekül Kohlenwasserstoff sich mit einem Molekül Schwefel oder Sauerstoff unter Aufhebung der Doppelbindung vereinigt entsprechend der Gleichung:

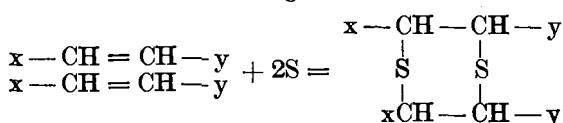


Die so zunächst entstehenden Disulfide oder Moloxide gehen dann unter gleichzeitiger Bildung tiefergreifender Umwandlungsprodukte in die einfachen Sulfide oder Oxyde über.

Die Reaktion zwischen Kohlenwasserstoff und Schwefel kann aber auch in der Weise vor sich gehen, daß zwei Moleküle Kohlenwasserstoff mit einem Molekül Schwefel unter Bildung eines neuen Sechsringes reagieren nach der Gleichung



Der Reaktionsverlauf entspricht dann bis zu einem gewissen Grade der Bildung von braunen Faktis aus fetten Ölen, die schematisch wie folgt formuliert wird:



<sup>12)</sup> Vgl. Meyer-Jacobson, Organ. Chem. 1907, I, S. 289.

<sup>13</sup>) Chem. Zentralbl. 1914, II, 989.

Für die Bildung von Asphalten aus gesättigten Kohlenwasserstoffen kommen namentlich Naphthene und Poly-naphthene in Betracht. Diese reagieren mit Schwefel oder Sauerstoff erst bei höherer Temperatur und zwar, nach der Englerschen Theorie, derart, daß sich unter Wasser- oder Schwefelwasserstoffabspaltung zunächst ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden, die dann, wie oben angegeben, sich mit Schwefel oder Sauerstoff verbinden. Daneben hat man aber noch eine andere Reaktion in Betracht zu ziehen. Es ist bekannt, daß Benzol mit Schwefel, z. B. bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Phenylsulfid zu bilden vermag, indem zwei Moleküle Benzol unter Schwefelwasserstoffsaustritt durch ein Schwefelatom verknüpft werden. Die gleiche Reaktion wird auch bei Naphthenen eintreten können. Man hat also mit der Gegenwart einer großen Zahl der verschiedenartigsten Schwefel- und Sauerstoffverbindungen in den Asphalten zu rechnen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nicht, wie in den oben gegebenen Formelbildern, einkernige Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff oder Schwefel reagieren, sondern komplizierte polycyclische Systeme, wie sie in den hochsiedenden Mineralölen enthalten sind. Über die Konstitutionsfrage, insbesondere über die Beziehungen zwischen Erdölharzen und Asphaltenen, sollen weitere Untersuchungen vorgenommen werden.

#### 4. Asphaltogensäuren und deren Anhydride.

Die Bildung von Asphaltäuren aus Erdöl beobachtet man z. B. bei der Bestimmung der Verteerungs- und Verkokungszahl nach Kissling. Zunächst färben sich die Öle dunkel unter Zunahme der Erdölarze, weiterhin entstehen die mit Laugen ausziehbaren Säuren (von Kissling als „Teer“ bezeichnet), bei längerem Erhitzen treten auch Asphaltene (Coke) auf. Die Asphaltäuren sind braunschwarz, von teerartiger bis harziger Beschaffenheit; sie lösen sich in Alkohol oder Chloroform, in Benzin sind sie dagegen nur wenig löslich; ihr spezifisches Gewicht liegt über 1. Sie enthalten Schwefel in wechselnden Mengen. So wiesen aus Trinidadroh asphalt abgeschiedene Säuren einen Schwefelgehalt von 3,1% auf gegenüber 4,35% im Gesamtbitumen. Mit Quecksilberbromid bildeten die Trinidadsäuren in ätherischer Lösung schwer lösliche Niederschläge.

Die Natronsalze der Asphaltäuren sind ebenso wie die entsprechenden Colophoniumseifen in wässerigen Laugen schwer löslich. Beim Erhitzen der Alkaliseifen mit alkoholischer Kalilauge tritt keine Abspaltung von Schwefel ein. Bei längerem Erhitzen z. B. auf  $120^{\circ}$  gehen die Säuren in Anhydride über. Wird die Erhitzung fortgesetzt oder verstärkt, so scheinen sich unverseifbare, den Asphaltenen ähnliche Produkte zu bilden. Nach Säurezahl, Verseifungszahl und Jodzahl zeigten die hier näher untersuchten Trinidadsäuren nahezu das gleiche Verhalten wie Säuren, die aus Texasöl durch längeres Erhitzen an der Luft gewonnen waren (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5.

Art der Säuren	Löslichkeit in Benzin	Säure- zahl	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Schwefel- gehalt %
Aus Trinidadroh- asphalt . . . .	{ fast un- löslich }	98,5	120,4	22,4	3,1
Aus Texasöl . .	desgl.	89,3	147,0	17,3	1,2

Die beim Erhitzen der Mineralschmieröle unter Verhärzung sich bildenden Säuren werden von Charitsch-koff<sup>14)</sup>) als Polynaphthensäuren oder Asphaltogensäuren bezeichnet und als Dioxymonocarbonsäuren angesprochen. Derartige Säuren neigen naturgemäß sehr zur Bildung innerer Anhydride. Von den normalen Naphthensäuren, welche sich in den Raffinationslaugen der Erdölindustrie finden, unterscheiden sie sich durch höheres Molekulargewicht und durch ihre Fähigkeit, benzinunlösliche Kupfersalze zu bilden. Das gleiche Verhalten zeigen auch die aus Naturasphalt ab-

<sup>14)</sup> Vgl. Engler-Höfer, Das Erdöl. I, S. 520.

geschiedenen Säuren. Ebenso geben sie die nach Chariot sch koff für Polynaphthensäuren charakteristische Vanillin-Salzsäurereaktion von Rosenthaler. Nach alledem kann wohl auf ähnliche Konstitution der beiden Säurearten geschlossen werden, doch ist in den Asphalt-säuren der Sauerstoff wenigstens teilweise durch Schwefel ersetzt.

Welche Reaktionen zur Bildung der Asphaltogensäuren führen, bedarf noch der Klärung.

Die große Verschiedenheit der einzelnen Asphaltarten ist auf das verschiedenartige Mischungsverhältnis der unveränderten Erdölbestandteile und der Umwandlungsprodukte zurückzuführen.

Die dickflüssigen Asphalte (Bergteer, Malthe) enthalten noch große Mengen von Erdölkohlenwasserstoffen, sie haben noch keine sehr weitgehende Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial erfahren. In den eigentlichen Asphalten oder Erdpechen treten die Erdölkohlenwasserstoffe gegenüber den Umwandlungsprodukten mehr und mehr zurück, in den Asphalten oder Glanzpechen sind sie nur noch in ganz geringer Menge enthalten. Beispielsweise wurden aus Bergteer von Trinidad (Trinascol) 42,5%, aus festem Trinidadasphalt 17—19%, aus den Asphaltiten Albertit und Granamitem nur 2—3% Öl abgeschieden<sup>15)</sup>.

Weiterhin ist naturgemäß von Bedeutung, inwieweit die Umwandlungsprodukte aus Erdölharzen oder aus Asphalten bestehen.

Die Asphaltene bedingen die Härte der Asphalte, während die Harze und Öle Träger der elastischen Eigenschaften sind. Demgemäß bestehen die sehr harten und spröden Asphaltite hauptsächlich aus Asphaltene; sie werden besonders in der Lackindustrie geschätzt.

In den eigentlichen Asphalten (Erdpechen), wie z. B. Trinidad- und Bermudezasphalt, tritt dagegen der Gehalt an Asphaltene gegenüber den Erdölharzen und ölichen Stoffen sehr zurück. Er beträgt gemäß Tab. I beim Trinidad-asphalt 37% gegenüber 54% Öl + Harz, beim Bermudezasphalt 35,3% gegenüber 53%. Die eigentlichen Asphalte sind wegen ihrer elastischen Eigenschaften für die Bau-industrie von großer Bedeutung.

Außer durch die Verschiedenheit der Bitumina wird der Charakter der Asphalte auch durch den Gehalt an Mineral-stoffen bestimmt, der z. B. beim Trinidadasphalt von 33—55% schwankt. Die Mineralstoffe erhöhen die Festigkeit der Asphalte und bedingen, bei größerem Gehalt, mattes Aussehen, während die reinen Bitumina glänzend braunschwarz bis schwarz gefärbt sind. [A. 119.]

## Neue Apparatformen für die chemische Laboratoriumspraxis<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. C. KIPPENBERGER.

(Eingeg. 22.7. 1916.)

Die nachstehend beschriebenen Apparate sind von mir vor längerer Zeit, einige bereits vor etwa 10 Jahren, gebaut worden. Ihre Beschreibung wird erst heute gegeben, da andere Arbeiten mich an einer früheren Veröffentlichung verhinderten.

6. Apparat für die Behandlung fester Substanz mit gekühlter Extraktions-flüssigkeit. (Fig. 1.)

Die zu extrahierende Substanz befindet sich im doppel-wandigen Glaskörper *d*, der durch ein Hebersystem mit dem Kölbchen *a* in Verbindung steht. In diesem Kölbchen *a* wird die zur Extraktion dienende Flüssigkeit verdampft, der Dampf steigt in der Röhre *b* hoch und wird im Kühler *c* zur Flüssigkeit verdichtet. Die dann in den Körper *d* fallende Flüssigkeit wird späterhin durch die als Heber wirkende,

<sup>15)</sup> Durch Behandeln mit Benzin und Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> Fortsetzung meiner Veröffentlichungen Angew. Chem. 18, 1024ff. [1905].

am Ende in Spiralform gewundene Glasröhre dem Kolben *a* zugeführt. Auch diese Heberröhre wird durch Wasser gekühlt, wie die Figur zeigt, denn der gesamte Glaskörper *d* ist mit einem Kühlmantel verbunden, dessen Wasserfüllung von hier nach dem oberen Kühler *c* gedrückt wird. Der Röhrenansatz bei *e* ermöglicht die Luftzufuhr und die Luft-abfuhr. Der Verschluß des Glaskörpers bei *f* wird durch Quecksilber ermöglicht. *g* ist ein Holzfuß, der dem Glaskörper zum Schutze dient.

Das Kühlwasser wird bei *h* zugeführt und bei *i* zu *k* in den oberen Kühler getrieben; es fließt bei *l* ab.

Liegt die zu extrahierende Masse etwa in feuchtem Zustand vor, so mische ich ihr entwässertes neutrales Natriumsulfat zu, das die wässrige Feuchtigkeit zu Krystallwasser des Sulfats bindet. Vor der Extraktion muß die solcherart getrocknete Substanz samt Sulfat zu feinem Pulver zerrieben werden.

Der Apparat hat sich gut bewährt, doch versuchte ich, seinen Aufbau zu verfeinern, indem ich ihm die folgende Zusammenstellung gab.

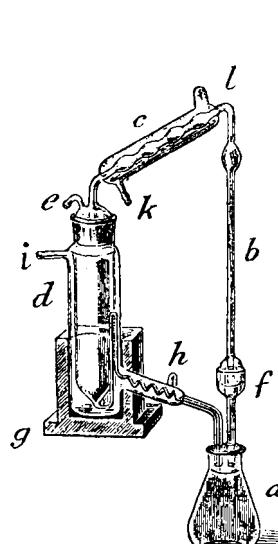


Fig. 1.

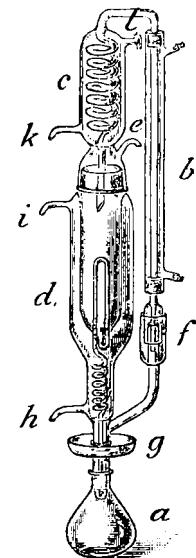


Fig. 2.

7. Apparat für die Behandlung fester Substanz mit gekühlter Extraktions-flüssigkeit. (Fig. 2.)

Durch Erwärmen des Kölbcheninhalts *a* steigt der Dampf der Extraktionsflüssigkeit durch die Röhre *b*; diese Röhre ist durch eine warme Luftschicht isoliert, wie die Figur durch Einfügung des Glaskörpers zeigt. Der Dampf gelangt in den Kühler *c*, wird hier zur Flüssigkeit verdichtet und fällt alsdann in Tropfen auf die in dem Apparatenteile *d* befindliche Masse, d. i. die zu extrahierende Substanz. Schließlich wirkt in diesem Apparatenteile das Heber-system, das hier, ähnlich wie bei dem oben unter 6 beschriebenen Apparate, so konstruiert ist, daß der letzte Teil der Abflusströhre in Windungen zum Kolben *a* führt. Durch die Windungen wird Raum erspart. Der offene Glasstutzen *e* dient zur Luftzirkulation. Bei *f* dient Quecksilber zum Verschluß der Röhrensysteme. Auch bei diesem Apparat wird das Kühlwasser dem Kühlmantel des Mittelgefäßes, also bei *h*, zugeführt. Eine Verbindung *i* zu *k* dient der Zuleitung des Wassers zum oberen Kühler. Bei *l* fließt das Kühlwasser ab. Der Teller *g* dient zum Auffang des Kondenswassers.

Der Apparat hat die leicht zerbrechliche Heberröhre, ebenso wie der unter 6 beschriebene Apparat, unter einem Glasmantel; der Apparat ist dadurch sehr handlich im Gebrauch.

Selbstverständlich kann der beschriebene Kühlmantel auch als Wärmemantel dienen, dadurch, daß man in diesem Teil des Apparates statt Wasser von gewöhnlicher Temperatur das auf zweckentsprechende Temperatur erwärme Wasser zirkulieren läßt. Solcherart wird der Apparat auch für gewisse Zwecke dienlich, bei denen eine Extraktion in der Wärme vollzogen werden soll.