

Reaktionen in flüssigem Ammoniak.

Ein Fortschrittsbericht von Dr. L. F. AUDRIETH,

University of Illinois, Urbana, Illinois, U. S. A., zur Zeit am Physiko-Chemischen Institut der Universität Rostock.

(Eingeg. 30. April 1932.)

Unter den großen Fortschritten unserer Wissenschaft in den letzten fünfunddreißig Jahren muß die Entwicklung der Chemie der nichtwässrigen Lösungen als eine der wichtigsten bezeichnet werden. Bis zum Anfang des jetzigen Jahrhunderts wurde das Wasser als einzig elektrolytisch dissoziierendes Lösungsmittel betrachtet. Erfahrungen mit nichtwässrigen Lösungsmitteln galten als Ausnahmen, und man kümmerte sich nicht um ihre Bewertung. Die systematische Erforschung der Eigenschaften der nichtwässrigen Lösungen wurde hauptsächlich von zwei Gruppen von Forschern durchgeführt. Walden, Hantzsich und andere untersuchten eingehend das Verhalten von typischen Salzen und Säuren in möglichst vielen nichtwässrigen Lösungsmitteln, während Franklin, Kraus und Cady sich dem Studium des flüssigen Ammoniaks auf allen Gebieten der Chemie widmeten. Die zahlreichen Arbeiten dieser Forscher haben auf die Entwicklung der Chemie einen bedeutsamen Einfluß. Wir wollen uns in dieser Besprechung auf das flüssige Ammoniak beschränken und zu zeigen versuchen, wie die eigenartigen Betrachtungen von Franklin, Kraus, Cady und Browne ihre praktische Auswertung für synthetische Zwecke gefunden haben.

Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks.

„Unter allen jetzt bekannten Lösungsmitteln ist das flüssige Ammoniak in seinen Eigenschaften dem Wasser am meisten ähnlich.“¹⁾ Gerade wie das Wasser in seinen physikalischen Eigenschaften sich abnorm gegenüber den Hydriden der sechsten Gruppe des periodischen Systems verhält, so nimmt auch Ammoniak eine Ausnahmestellung in der fünften Gruppe ein. Sein relativ hoher Schmelz- und Siedepunkt, seine abnorm hohe Verdampfungs- und Schmelzwärme lassen folgern, daß auch das Ammoniak ein stark assoziiertes Lösungsmittel ist. Wie das Wasser ist Ammoniak ein vorzügliches Lösungsmittel für anorganische Salze. Es übertrifft bei weitem das Wasser in seinem Lösungsvermögen für organische Verbindungen²⁾, da Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Hexan und die meisten organischen Halogen- und Stickstoffderivate darin löslich sind. Unter den anorganischen Substanzen ist an erster Stelle die bemerkenswerte Löslichkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle zu beachten.

Daß diese gelösten Substanzen in vielen Fällen ionogene Lösungen in flüssigem Ammoniak geben, zeigen nicht nur Leitfähigkeitsmessungen³⁾, sondern auch viele

¹⁾ Franklin u. Kraus, Amer. Chem. Journ. 21, 8 [1899].

²⁾ Für den Gebrauch des flüssigen Ammoniaks für Extraktion von organischen Substanzen, wie Zucker, Alkaloide, Bitterstoffe, Saponine aus Pflanz- und Tierstoffen, vgl. Engl. Pat. 345 249 (Chem. Ztrbl. 1931, II, 885) und Franz. Pat. 694 602 (Chem. Ztrbl. 1931, II, 3238). Für die Entschwefelung von Mineralöl vgl. Franz. Pat. 37 440 (Chem. Ztrbl. 1931, I, 2004).

³⁾ Franklin u. Kraus, Amer. Chem. Journ. 20, 820, 836 [1898]; 21, 1 [1899]; 23, 277 [1900]. Journ. Amer. chem. Soc. 27, 181 [1905]. F redenhagen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186, 1 [1930].

Reaktionen, in denen eine Wechselwirkung der Ionen stattfindet. Interessant ist es nun, daß diese Reaktionen in flüssigem Ammoniak ganz anders verlaufen können wie in Wasser. So z. B. wird in flüssigem Ammoniak Bariumchlorid gefällt bei Zusatz von Bariumnitrat zu einer Lösung von Silbernitrat. Viele Substanzen, die man gewöhnlich als Nichtelektrolyte bezeichnet, werden durch Reaktion mit dem Lösungsmittel Ammoniak in ionogene Verbindungen verwandelt, wie z. B. die Nitrokörper⁴⁾. Anderseits kann sich der Charakter einer Substanz durch Lösen in flüssigem Ammoniak vollständig verändern. So verhalten sich die Acylamide, Amidine und Imide als Säuren und liefern im flüssigen Ammoniak in vielen Fällen gut definierte Salze.

Das Ammoniak- (Ammono-) System von Säuren, Basen und Salzen.

Da das flüssige Ammoniak in seinen Eigenschaften dem Wasser so ähnlich ist, entsteht die Frage, ob es auch möglich ist, von dem Ammoniak ein System von Verbindungen abzuleiten, die zu ihm in einem ähnlichen Verhältnis stehen wie die gewöhnlichen Säuren, Basen und Salze im *A quo*-System zu dem Wasser. Kann man unter den vielen Stickstoffderivaten auf Grund dieser Analogie eine vielgewünschte Ordnung schaffen und eine Klassifizierung durchführen? Diese Frage hat Franklin⁵⁾ beantwortet, indem er sein bekanntes Ammono-System von Verbindungen aufstellt und zeigte, daß die Verbindungen, in denen die NH₂-Gruppe für die OH-Gruppe, N für die O-Gruppe tritt, sich gegenüber Ammoniak als Lösungsmittel so verhalten wie die Hydroxy- und Oxyverbindungen gegenüber Wasser. Da der Stickstoff dreiwertig ist, sind auch Verbindungen mit der NH-Gruppe möglich, für die es kein Analogon unter den sogenannten Aquoverbindungen gibt. In der umstehenden Tabelle sind einige typische Verbindungen angegeben.

Eine solche Klassifizierung war schon ein großer Fortschritt, weil sie unter den vielen Stickstoffverbindungen, besonders unter den organischen, Ordnung schaffte. Aber diese Analogien bewährten sich besonders in ihren praktischen Anwendungen.

Es sei hier nur hingewiesen auf die vielen anderen Verbindungen, die als Stammsubstanzen von ähnlichen Solvatosystemen angesehen werden können, wie z. B. H₂F⁶⁾, NH₄⁷⁾, NH₂OH⁸⁾, HCONH₂⁹⁾, CH₃CONH₂⁹⁾.

⁴⁾ Franklin, Ztschr. physikal. Chem. 69, 272 [1909]. Field, Garner u. Smith, Journ. chem. Soc. London 127, 1227 [1925]. Garner u. Gillibe, ebenda 131, 2889 [1928].

⁵⁾ Franklin, Amer. Chem. Journ. 47, 285 [1912]; Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2137.

⁶⁾ F redenhagen u. Cadenbach, Ztschr. physikal. Chem. (A) 146, 245 [1930]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 178, 289 [1929]. Simons, Chem. Reviews 8, 213 [1931].

⁷⁾ Welsh, Journ. Amer. chem. Soc. 37, 497, 816 [1915].

⁸⁾ Audrieth, Trans. Illinois Acad. Sciences 22, 385 [1930].

⁹⁾ Yntema u. Audrieth, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2693 [1930].

entsprechenden unlöslichen Ammoniumsalze und Bildung der freien Basen (16), die nach Filtration und Abdampfen des Ammoniaks in reinem, wasserfreien Zustand erhalten werden können.

Reaktionen von Alkalimetalllösungen in flüssigem Ammoniak.

Die Alkali- und Erdalkalimetalle lösen sich reichlich mit blauer Farbe im flüssigen Ammoniak. Die Stabilität dieser Lösungen ist abhängig von der Temperatur und von der Reaktionsfähigkeit des Metalls. So ist eine Natrium-Ammoniak-Lösung³⁰⁾ bei $-35,5^{\circ}$ monatelang haltbar, während eine Cäsiumlösung in einigen Minuten unter Bildung des Amids entfärbt wird. Diese Lösungen sind ganz eigenartig, da sie höchst reaktionsfähige Metalllösungen darstellen. Die besonders stabile Lösung von Natrium ist häufig für die Durchführung von Reduktionsreaktionen³¹⁾ verwendet worden.

Natrium-Ammoniak-Lösungen reagieren direkt mit vielen Metallen (17), auch mit metallischen Salzen (18), unter Bildung stark gefärbter Verbindungen. Abdampfen des Ammoniaks liefert erst die salzartigen intermetallischen Ammoniakate, die dann ihr Ammoniak verlieren und metallähnlich werden. Wir weisen auf die ausführlichen Versuche von Zintl³²⁾ hin.

In manchen Fällen wird die unlösliche intermetallische Verbindung direkt gebildet. So z. B. reagiert Zinkcyanid³³⁾ mit einer Natrium-Ammoniak-Lösung unter Abscheidung von schwarzem NaZn_4 (19).

Mit verschiedenen Gasen reagieren diese Metall-Ammoniak-Lösungen in sehr begieriger Weise, z. B. mit Sauerstoff zu höheren Oxyden³⁴⁾, mit Stickstoffmonoxid zu Hyponitriten³⁵⁾ (21), mit Phosphin zu Phosphiniden³⁶⁾ (22).

17. $4 \text{Na} + 9 \text{Pb} + \text{XNH}_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{Pb}_9 \cdot \text{XNH}_3$
18. $9 \text{PbI}_2 + 22 \text{Na} + \text{XNH}_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{Pb}_9 \cdot \text{XNH}_3 + 18 \text{NaI} ;$
 $\text{Na}_4\text{Pb}_9 \cdot \text{XNH}_3 - \text{NH}_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{Pb}_9$
19. $9 \text{Na} + 4 \text{Zn}(\text{CN})_2 \rightarrow 8 \text{NaCN} + \text{NaZn}_4$
20. $\gamma 2 \text{K} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{O}} \text{K}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{O}} \text{K}_2\text{O}_4$
21. $2 \text{Na} + 2 \text{NO} \rightarrow \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$
22. $\text{K} + \text{PH}_3 \rightarrow \text{KPH}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$

Mit organischen Verbindungen sind aber wegen der reduzierenden Eigenschaften dieser Lösungen die größten Umsetzungsmöglichkeiten gegeben. Natrium-Ammoniak reagiert mit Kohlenwasserstoffen nur, wenn diese von saurer Natur sind (23). Wo doppelte oder mehrfache Bindung vorhanden ist, findet auch Reduktion statt (24).

23. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} + \text{Na} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ ³⁷⁾
24. $3 \text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{NaCCH} + \text{C}_2\text{H}_4$ ³⁸⁾

Mit organischen Halogenverbindungen reagieren diese Metall-Ammoniak-Lösungen unter Bildung des

³⁰⁾ Für physikalische Eigenschaften und umfangreiches Literaturverzeichnis vgl. Johnson u. Meyer, Chem. Reviews 8, 273 [1931].

³¹⁾ Kraus, Chem. Reviews 8, 251 [1931].

³²⁾ Zintl, Goubeau u. Dullenkopf, Ztschr. physikal. Chem. (A) 154, 1 [1931]; — und Harder, ebenda (A) 154, 47 [1931].

³³⁾ Burgess u. Rose, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2127 [1929].

³⁴⁾ Joannis, Compt. rend. Acad. Sciences 116, 1370 [1893].

³⁵⁾ Joannis, ebenda 118, 713 [1894].

³⁶⁾ Joannis, ebenda 119, 557 [1894].

³⁷⁾ Kraus u. White, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 768 [1923]. Wooster u. Mitchell, ebenda 52, 688 [1930].

³⁸⁾ Moissan, Compt. rend. Acad. Sciences 127, 911 [1898]. Lebeau u. Picon, ebenda 156, 1077 [1913]; 157, 137, 223 [1913]; 158, 1514 [1914]; 159, 70 [1914]; 173, 84, 1178 [1921].

entsprechenden metallischen Halogenids³⁹⁾ (25). Diese Reaktion ist besonders geeignet zur quantitativen Bestimmung von Halogen⁴⁰⁾ in organischen Substanzen. Der organische Rest reagiert dann entweder mit dem Lösungsmittel unter Bildung des Amins und des Kohlenwasserstoffes⁴¹⁾ (26) oder unter Kondensation zu einem höheren Kohlenwasserstoff (27).

25. $\text{RCI} + \text{Na} \rightarrow \text{NaCl} + \text{R}$
26. $2 \text{R} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RH} + \text{RNH}_2$ (bzw. R_2NH oder R_3N)
27. $2 \text{R} \rightarrow \text{R}-\text{R}$

Für die Reduktion von Nitrokörpern⁴²⁾ zu Hydroxylamin- und Aminderivaten sind solche Metall-Ammoniak-Lösungen sehr brauchbar. So z. B. kann Nitrobenzol, besser noch Nitrosobenzol, zu Dinatrium- β -phenylhydroxylamin reduziert werden (28). Ein Überschuß von Natrium gibt Dinatriumanilid (29). Durch Zusatz von einer löslichen Ammononsäure, wie Chlorammonium, können diese Natriunderivate in die freien Basen übergeführt werden (30).

Auch kann die Disulfidbindung⁴³⁾ leicht durch Einwirkung von Natrium-Ammoniak gespalten werden, wie die Reduktion des Cystins zu Cystein zeigt (31).

28. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO} + 2 \text{Na} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Na})\text{ONa}$
29. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Na})\text{ONa} + 2 \text{Na} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NNa}_2 + \text{NaOH} + \text{NaNH}_2$
30. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Na})\text{ONa} + 2 \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \end{array} \right\} + 2 \text{NaCl} + 2 \text{NH}_3$
31. $\begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{Na} \end{array} \rightarrow 2 \text{NaS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COONa}$
 $\begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_4\text{Cl} \end{array} \rightarrow \text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}$

Besonders vorteilhaft können die Eigenschaften freier Radikale in flüssigem Ammoniak untersucht werden. Die Natrium-Ammoniak-Lösungen sind häufig gebraucht worden für die Reduktion der betreffenden Halogenverbindungen zu den freien Radikalen (32). Kraus⁴⁴⁾ und seine Schüler haben auch freie zwei- und dreiwertige Zinnradikale im flüssigen Ammoniak hergestellt und diese als Ausgangsmaterial gebraucht für die Synthese von höheren Stannanen (33), sogar auch gemischten Zinn-Germanium-Derivaten (34).

32. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl} + \text{Na} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} + \text{NaCl}$ ⁴⁵⁾
 $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2 + 2 \text{Na} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Sn} + 2 \text{NaBr}$ ⁴⁶⁾
 $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} + (\text{CH}_3)_3\text{SnNa} \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{Sn} + 2 \text{NaCl}$ ⁴⁷⁾
33. $2 \text{Na}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2 + (\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2 \rightarrow \text{NaSn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Na}$ (A)
(A) + $2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$
(A) + $2(\text{CH}_3)_3\text{SnBr} \rightarrow \text{Sn}_5(\text{CH}_3)_{12}$
34. $\text{NaGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SnBr} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Sn} \cdot \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ⁴⁸⁾
+ NaBr

Flüssiges Ammoniak eignet sich als Lösungsmittel für Alkylierungszwecke⁴⁹⁾. Die Darstellung von Natrium-

³⁹⁾ Chablay, Ann. Chim. 391, 469 [1914].

⁴⁰⁾ Dains, Vaughan u. Janney, Journ. Amer. chem. Soc. 40, 936 [1918]. Clifford, ebenda 41, 1051 [1919].

⁴¹⁾ White, ebenda 45, 779 [1923]. Dean u. Berchet, ebenda 52, 2823 [1930].

⁴²⁾ White u. Knight, ebenda 45, 1780 [1923].

⁴³⁾ Du Vigneaud, Audrieth u. Loring, ebenda 52, 4500 [1930].

⁴⁴⁾ Kraus, Journ. chem. Education 6, 1478 [1929]; vgl. Artikel in Journ. Amer. chem. Soc. seit 1923.

⁴⁵⁾ Kraus u. Kawanamura, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2756 [1923]; — und Rosen, ebenda 47, 2739 [1925].

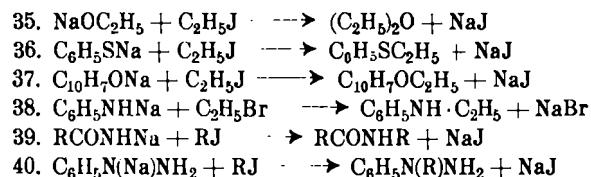
⁴⁶⁾ Kraus u. Greer, ebenda 47, 2568 [1925].

⁴⁷⁾ Kraus u. Sessions, ebenda 47, 2361 [1925].

⁴⁸⁾ Kraus u. Foster, ebenda 49, 457 [1927].

⁴⁹⁾ White, Morrison u. Anderson, ebenda 46, 961 [1924]. Lebeau u. Picon, Compt. rend. Acad. Sciences 156, 1077 [1913]. Kraus u. Neal, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 696 [1930].

oder Kaliumderivaten der Säureamide, Imide, Phenole, Thiophenole, Alkohole, Hydrazine und sonstiger Radikale ist sehr einfach, da man diese Substanzen direkt mit Natrium- oder Kalium-Ammoniak, oder mit dem Amid reagieren lassen kann. Diese Natriumverbindungen sind zum größten Teil in dem Solvens löslich und reagieren leicht mit reaktionsfähigen Alkylhalogeniden unter Bildung der alkylierten Produkte. Da sowohl die Natriumverbindungen in der Mehrzahl der Fälle und die Alkylhalogenide stets in Ammoniak löslich sind, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Ammoniak viel größer als in anderen Lösungsmitteln. Diese Methode ist daher besonders hervorzuheben. In den folgenden Gleichungen bringen wir einige Beispiele solcher Alkylierungsreaktionen.



Aminosäuren und Proteine⁵⁰⁾ in flüssigem Ammoniak.

Da diese komplexen Substanzen Stickstoffabkömmlinge und viel löslicher in Ammoniak als in anderen Solvenzien sind, versprechen weitere Untersuchungen hierüber sehr interessante Resultate. Im allgemeinen ist „das flüssige Ammoniak ein besonders geeignetes Lösungsmittel für die Untersuchung von Stickstoffverbindungen“⁵¹⁾. Ein näheres Studium von solchen Stickstoffwasserstoffen, wie Tetrazane, Tetrazene, Triazane, Triazene, Azide, und anderen im flüssigen Ammoniak würde gewiß unsere Kenntnisse über diese Körperfamilien bedeutend erweitern. —

Das flüssige Ammoniak ist auch mit Erfolg als elektrolytisches Medium verwendet worden. So können viele Metalle⁵²⁾, z. B. Beryllium⁵³⁾, aus den Lösungen ihrer Salze im flüssigen Ammoniak elektrolytisch abgeschieden werden. So sind Radikale, wie

⁵⁰⁾ McChesney u. Miller, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3888 [1931].

⁵¹⁾ Audrieth, Journ. chem. Education 7, 2055 [1930].

⁵²⁾ Taft u. Barham, Journ. physical Chem. 34, 929 [1930]. Audrieth u. Yntema, ebenda 34, 1903 [1930]. Booth u. Merlub-Sobel, ebenda 35, 3303 [1931].

⁵³⁾ Booth u. Torrey, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2581 [1930]. Journ. physical Chem. 35, 3111 [1931].

HgCH_3 ⁵⁴⁾), als metallähnliche Abscheidungen im flüssigen Ammoniak erhalten worden. Elektrolyse von quaternären Ammoniumsalzen⁵⁵⁾ liefert an der Kathode die charakteristische Blaufärbung der Alkalimetalle, woraus zu folgern ist, daß auch solche Radikale im freien Zustand für kurze Zeit stabil sind. Tetraphenylchrom⁵⁶⁾ ist durch Elektrolyse des Jodids im flüssigen Ammoniak erhalten worden.

Zusammenfassung.

Die Erforschung der nichtwässrigen Lösungsmittel hat uns im flüssigen Ammoniak ein vorzügliches Lösungsmittel für anorganische und organische Substanzen kennen gelehrt. Das Ammoniak kann als die Stammsubstanz eines Ammoniumsystems von Verbindungen aufgefaßt werden, in welchem sich die sonstigen Stickstoffverbindungen genau so verhalten wie Säuren, Basen und Salze zu Wasser im Aquosystem.

Wie in Wasser finden auch in flüssigem Ammoniak ionogene und solvolytische Reaktionen statt. Das flüssige Ammoniak kann als elektrolytisches Medium zur Abscheidung von Metallen und freien Radikalen verwendet werden.

Da die Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak löslich sind, so können solche Metall-Ammoniak-Lösungen nicht nur zur Reduktion von anorganischen und organischen Verbindungen, sondern auch für Alkylierungszwecke und zur Synthese von höheren Verbindungen des Kohlenstoffs (ebenfalls des Zircons und des Germaniums) verwendet werden.

Mit den hier geschilderten Anwendungsmöglichkeiten dürfte die Rolle des flüssigen Ammoniaks als Lösungsmittel nicht erschöpft sein, und es ist anzunehmen, daß es infolge seiner eigenartigen Eigenschaften als Medium für chemische und elektrochemische Reaktionen und seiner relativ bequemen Handhabung und billigen Beschaffung in immer größerem Ausmaße Anwendung in Laboratorium und Technik finden wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem National Research Council, Wash. D. C., für ein mir gegebenes Stipendium und Herrn Prof. Dr. P. Walden für die mir gewährte Gastfreundschaft verbindlichst zu danken. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. P. Walden und Herrn Dr. E. J. Birr für die Anregung und Unterstützung bei Abfassung dieses Manuskripts meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

[A. 4.]

⁵⁴⁾ Krause, Journ. Amer. chem. Soc. 35, 1732 [1913].

⁵⁵⁾ Palmare, Ztschr. Elektrochem. 8, 729 [1902]. Schlubach, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1689 [1920].

⁵⁶⁾ Hein u. Eißner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 362 [1926].

Die Inkohlung eine Druckverschmelzung? Neue Versuche zur künstlichen Herstellung von Kohlen.

Von Dr. HANS BODE,
Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.
(Eingeg. 27. März 1932.)

Unter Inkohlung versteht man zusammenfassend die Gesamtheit derjenigen Vorgänge, die, von dem pflanzlichen Urmaterial ausgehend, über den Torfzustand und den Zustand der Braunkohle zur Steinkohle und zum Anthrazit führen. Man hat früher geglaubt, daß der Inkohlungsprozeß ein kontinuierlicher Vorgang sei, der im wesentlichen von der Zeit abhängt, die zur Verfügung steht. Braunkohle und Steinkohle, hat man gesagt, sind Stadien des gleichen Bildungsvorganges, von denen die Steinkohle einen längeren Zeitraum zu ihrer Entstehung benötigte als die Braunkohle. Braunkohle und Steinkohle sollten sich danach vor allem durch ihr geologisches Alter unterscheiden.

Man hat jedoch später¹⁾ erkannt, daß diese Auffassung vor allem mit den geologischen Beobachtungen nicht übereinstimmt. Man lernte aus den gleichen geologischen Zeiten Braunkohlen und Steinkohlen kennen und konnte damit die Ansicht von der Altersverschiedenheit der verschiedenen Kohlenarten nicht mehr aufrechterhalten. Die Tatsache, daß es (karbonische) Braunkohlen gibt, die viel älter sind als (tertiäre) Steinkohlen, mußte notgedrungen die Anschauungen vom Wesen des Inkohlungsprozesses grundlegend ändern.

¹⁾ Vgl. u. a. Erdmann, Der genetische Zusammenhang von Braunkohle und Steinkohle, Brennstoff-Chem. 5, 177 [1924].