

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, Hantzsch 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 bedeutenden 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

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 Nitro-körper⁴⁾. Andererseits 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 Aquo-System zu dem Wasser. Kann man unter den vielen Stickstoffderivaten auf Grund dieser Analogie eine vielgewünschte Ordnung schaffen und eine Klassifizierung durchführen? Diese Fragen hat Franklin⁵⁾ beantwortet, indem er sein bekanntes Ammono-System von Verbindungen aufstellte und zeigte, daß die Verbindungen, in denen die NH_2 -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 Solvosystemen angesehen werden können, wie z. B. H_2F_2 ⁶⁾, N_2H_4 ⁷⁾, NH_2OH ⁸⁾, HCONH_2 ⁹⁾, CH_3CONH_2 ⁹⁾,

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

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

⁶⁾ Fredenhagen 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].

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]. Fredenhagen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186, 1 [1930].

Ammono- und Aquoverbindungen.

Ammono-Verbindungen	Entsprechende Derivate des Wasser-Systems
KNH_2 Kaliumamid (Ammonobase)	KOH
PbNH Bleiimid	PbO
Hg_2N_2 Mercurinitrid	HgO
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ Kalium-ammono-zinkat. . .	K_2ZnO_2
HgNH_2Cl Mercuriamidochlorid (ammono-basisches Salz)	SbOCl
$\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ Guanidin } (Ammonokohlensäuren)	$\text{CO}(\text{OH})_2$
H_2NCN Cyanamid }	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)$ Acetamidin (Ammonoessigsäure)	CH_3COOH
$\text{HN} \cdot \text{N}_2$ Stickstoffwasserstoffsäure (Ammonosalpetersäure)	$\text{O} \cdot \text{NO} \cdot \text{OH}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Harnstoff (Aquo-ammono-kohlensäure)	$\text{CO}(\text{OH})_2$
$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ Sulfamid (Aquo-ammono-schwefelsäure)	$\text{SO}_2(\text{OH})_2$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NNa})(\text{NH}_2)$ Na-acetamidin (Ammonosalz)	CH_3COONa
CH_3NH_2 Methylamin (Ammonoalkohol) . . .	CH_3OH
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ Triäthylamin (Ammonoäther) . . .	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

$\text{CH}_3\text{COOH}^{10)}$, $\text{COCl}_2^{11)}$, $\text{H}_2\text{S}^{12)}$ usw. Aber keins von diesen möglichen Solvenzien hat sich in solcher Weise bearbeiten lassen wie das flüssige Ammoniak. Die Gründe hierfür sind verschiedener Art: einmal ist das flüssige Ammoniak leicht zugänglich und relativ billig, dann ist es in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften den anderen sogenannten Stammsolvenzien überlegen, und weiterhin ist die experimentelle Durchführung von Versuchen in flüssigem Ammoniak nicht mit besonderen Schwierigkeiten behaftet.

Wir wollen kurz auf einige typische Reaktionen¹³⁾ in flüssigem Ammoniak hindeuten — Reaktionen, die charakteristisch sind und die im Laboratorium und jetzt teilweise, aber in größerem Maßstabe in der Zukunft, in der Technik eine Rolle spielen.

Reaktionen in flüssigem Ammoniak.

Da das flüssige Ammoniak ein dissoziierendes Lösungsmittel ist, finden typische ionogene Reaktionen¹⁴⁾ darin statt. Einige charakteristische Beispiele sind durch die folgenden Gleichungen angegeben (die im Druck hervorgehobenen Verbindungen sind unlöslich und fallen aus):

- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{AgCl} \longrightarrow 2 \text{AgNO}_3 + \text{BaCl}_2^{15)}$
- $2 \text{KOC}_2\text{H}_5 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2 \text{KNO}_3^{15)}$
- $\text{KNH}_2 + \text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{AgNH}_2 + \text{KNO}_3^{16)}$
- $2 \text{KNH}_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{PbNH} + 2 \text{KNO}_3 + \text{NH}_3$
- $6 \text{KNH}_2 + 3 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{Hg}_3\text{N}_2 + 6 \text{KNO}_3 + 4 \text{NH}_3^{14, 16)}$
- $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{KNH}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{NH}_3^{19)}$
- $\text{KNH}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{KNO}_3 + 2 \text{NH}_3$
- $\text{AgNH}_2 + \text{HN} : \text{C}(\text{NH}_2)_2 \longrightarrow \text{AgN} : \text{C}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_3^{17)}$
- $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{KNH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CONHK} + \text{NH}_3^{18)}$

¹⁰⁾ Davidson, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1890 [1928]. Chem. Reviews 8, 175 [1931].

¹¹⁾ J. Germann, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2461 [1925].

¹²⁾ Wilkinson, Chem. Reviews 8, 237 [1931].

¹³⁾ Für eine umfangreiche Diskussion des flüssigen Ammoniaks als Lösungsmittel für chemische Reaktionen vgl. Fernelins u. Johnson, Journ. chem. Education 5, 664, 828 [1928]; 6, 20, 441 [1929]; 7, 981, 1291, 1602, 1850, 2600 [1930].

¹⁴⁾ Frank u. Freitag, D. R. P. 529 601 (Chem. Ztrbl. 1931, II, 1738).

¹⁵⁾ Chablay, Compt. rend. Acad. Sciences 153, 819.

¹⁶⁾ Franklin, Journ. Amer. chem. Soc. 27, 820 [1905]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 46, 1 [1905].

¹⁷⁾ Franklin, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 486 [1922].

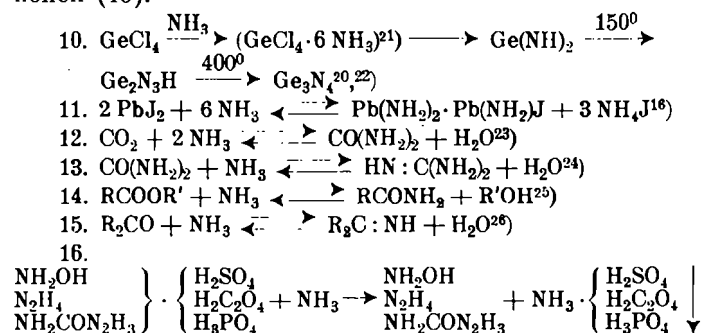
¹⁸⁾ Franklin u. Stafford, Amer. Chem. Journ. 28, 83 [1902].

¹⁹⁾ Franklin, Journ. Amer. chem. Soc. 29, 1274 [1907]. Fitzgerald, ebenda 29, 656 [1907].

Unter den obigen Reaktionen sind (1) und (2) Reaktionen zwischen Salzen; (3) bis (5) zwischen Kaliumamid, einer Ammonobase und Salzen, die zu unlöslichen basischen Substanzen führen; (6) die Reaktion eines unlöslichen Amids mit einem Überschuß von einer starken Base, die den amphoteren Charakter des ersteren zum Ausdruck bringt; (7) bis (9) Reaktionen zwischen Ammonosäuren und Ammonobasen, die Salze liefern (Neutralisation).

Solvolytische Reaktionen bzw. ammonolytische finden auch in Ammoniak statt. So reagieren die Halogenide und Sulfide von Nichtmetallen mit Ammoniak unter Bildung (wobei man als erste Stufe bei niedriger Temperatur wahrscheinlich das Ammoniakat erhält) von Stickstoffderivaten. Diese Substanzen verhalten sich im flüssigen Ammoniak, soweit sie löslich sind, wie Säuren, und sie sind deshalb als anorganische Ammonosäuren aufzufassen. Durch Erhitzen kann Ammoniak abgetrieben werden unter intermediärer Bildung von ammoniakärmeren Produkten und evtl. des Nitrids. Eine typische Reaktion ist die von Schwarz und Schenk²⁰⁾ untersuchte zwischen Ammoniak und Germaniumtetrachlorid (10).

Ammonolyse führt manchmal zu ammono-basischen Verbindungen (11) oder zu ammoniakreicheren Substanzen. So ist die Harnstoffsynthese (12)²¹⁾ von Kohlendioxyd und Ammoniak eine ammonolytische Reaktion, da das Produkt eine Aquoammonokohlensäure (Derivat von beiden Systemen) ist. Durch Druck- und Temperaturerhöhung wird die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert. Harnstoff kann unter sehr extremen Bedingungen teilweise zu Guanidin, einer Ammonokohlensäure, solvolysiert werden (13). Die Ammonolyse von Estern²²⁾ ist abhängig von Druck, Temperatur und der Art der Substituenten (14). Ketimine sind auch durch Ammonolyse von Ketonen²³⁾ zu erhalten, aber hier ist der Gebrauch von Aluminiumchlorid zur Beseitigung des gebildeten Wassers erforderlich, um die Ausbeute zu erhöhen (15).



Eine interessante Gruppe von ammonolytischen Synthesen beruht auf der Reaktion zwischen den Sulfaten, Oxalaten, Phosphaten usw. des Hydrazins²⁷⁾, Hydroxylamins²⁸⁾ und Semicarbazids²⁹⁾ und des flüssigen Ammoniaks selbst. Diese reagieren unter Fällung der

²⁰⁾ Schwarz u. Schenk, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 296 [1930].

²¹⁾ Pugh u. Thomas, Journ. chem. Soc. London 126, 1051 [1926].

²²⁾ Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 5160 [1930].

²³⁾ Krase, Gaddy u. Clarke, Ind. Engin. Chem. 22, 289 [1930].

²⁴⁾ Blair, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 87 [1926].

²⁵⁾ Fernelins u. Johnson, Journ. chem. Education 7, 1850 [1930]. Vgl. Stosius u. Philippi, Monatsh. Chem. 45, 569 [1925].

²⁶⁾ Strain, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 820, 1216 [1930].

²⁷⁾ Browne u. Welsh, ebenda 33, 1728 [1911].

²⁸⁾ Audrieth, Unveröffentlichte Versuche.

²⁹⁾ Audrieth, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1250 [1930].

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

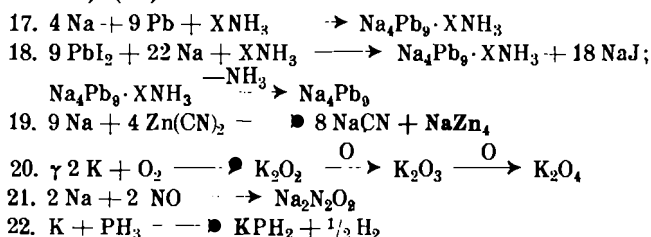
Reaktionen von Alkalimetalllösungen in flüssigem Ammoniak.

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 Metallösungen darstellen. Die besonders stabile Lösung von Natrium ist häufig für die Durchführung von Reduktionsreaktionen³¹⁾ verwendet worden.

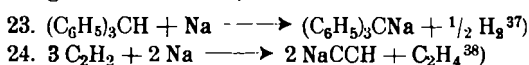
Natrium-Ammoniak-Lösungen reagieren direkt mit vielen Metallen (17), auch mit metallischen Salzen (18), unter Bildung stark gefärbter Verbindungen. Abdampfen des Ammoniaks liefert erst die salzartigen intermetallischen Ammoniakate, die dann ihr Ammoniak verlieren und metallähnlich werden. Wir weisen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



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).



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].

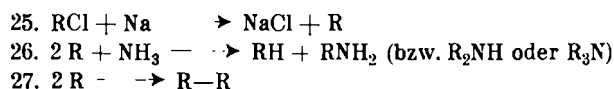
³⁵⁾ Joannis, ebenda 118, 713 [1894].

³⁶⁾ Joannis, ebenda 119, 557 [1894].

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

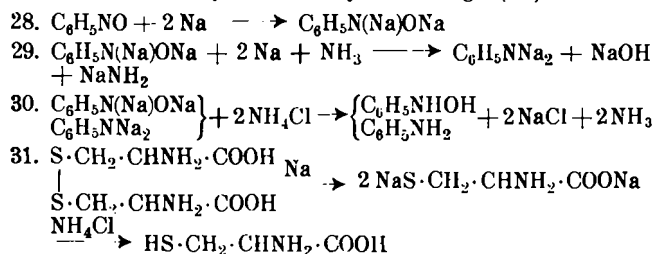
³⁸⁾ Moissan, Compt. rend. Acad. Sciences 127, 911 [1898]. Lebeau u. Picon, ebenda 156, 1077 [1913]; 157, 137, 223 [1913]; 158, 1514 [1914]; 159, 70 [1914]; 173, 84, 1178 [1921].

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).

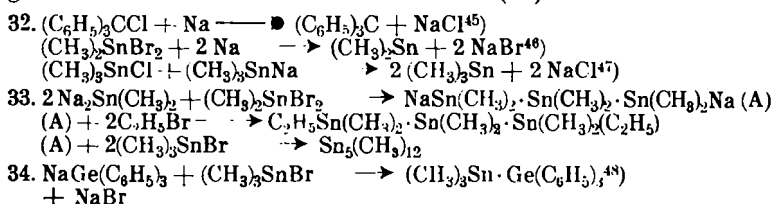


Für die Reduktion von Nitrokörpern⁴²⁾ zu Hydroxylamin- und Aninderivaten sind solche Metall-Ammoniak-Lösungen sehr brauchbar. So z. B. kann Nitrobenzol, besser noch Nitrosobenzol, zu Dinatrium- β -phenylhydroxylamin reduziert werden (28). Ein Überschuß von Natrium gibt Dinatriumanilid (29). Durch Zusatz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



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).



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].

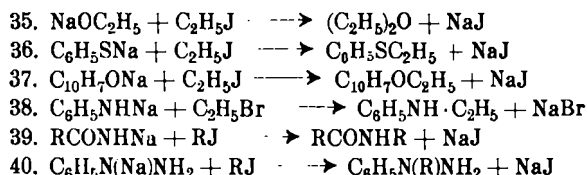
⁴⁶⁾ Kraus u. Greer, ebenda 47, 2568 [1925].

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, 695 [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 Körperklassen 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].

$\text{HgCH}_3^{54)}$, 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 Zustande 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 Ammonosystems 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 Zinns 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. 44.]

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

⁵⁵⁾ Palmaer, 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 Druckverschwelung?

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].