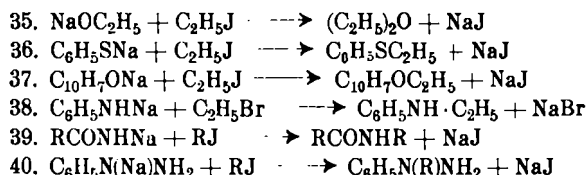


oder Kaliumderivaten der Säureamide, Imide, Phenole, Thiophenole, Alkohole, Hydrazine und sonstiger Radikale ist sehr einfach, da man diese Substanzen direkt mit Natrium- oder Kalium-Ammoniak, oder mit dem Amid reagieren lassen kann. Diese Natriumverbindungen sind zum größten Teil in dem Solvens löslich 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].

Zum besseren Verständnis der Inkohlung haben neben anderen Tatsachen vor allem die Beobachtungen von Veränderungen beigetragen, die Braunkohlen im Gebiet von Eruptivkontakten erlitten haben. Es hat sich ergeben, daß da, wo ein glutflüssiges vulkanisches Magma eine Braunkohlenlagerstätte durchstoßen hat — in Deutschland kommen solche Erscheinungen besonders in der Gegend von Kassel an den bekannten Basaltkuppen des Meißners, des Hirschbergs usw. vor —, die Braunkohlen ganz tiefgreifende Umwandlungen erlitten haben. An der Berührungsstelle zwischen Eruptivgestein und Kohle war die Braunkohle vollständig verkokt, während weiter weg vom Eruptivgestein steinkohlenähnliche Kohlen entstanden waren, die dann noch weiter allmählich in die unveränderte Braunkohle übergingen. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, daß diese Umwandlungsprodukte petrographisch und chemisch meistens genau die gleiche Beschaffenheit hatten wie echte Steinkohlen.

Es ist also hier bei solchen Eruptivkontakten in verhältnismäßig kurzer Zeit aus Braunkohle Steinkohle entstanden, und als Ursache dieser Umwandlungen kann allein die höhere Temperatur des flüssigen Eruptivgesteins angesehen werden.

Damit ist ein neuer Weg für das Verständnis der Inkohlung gewiesen. Die Vorgänge, die mit der Vertorfung pflanzlicher Substanz einsetzen und zur Bildung von Braunkohle weiterführen, bringen unter normalen Verhältnissen die Braunkohle nicht in das Steinkohlenstadium hinein, sondern sie finden ihr Ende in einem besonders weit veränderten Braunkohlenzustand, der in noch so langen Zeiträumen nicht überschritten werden kann. Es ist dies der Zustand, in dem sich gewisse paläozoische Braunkohlen befinden, z. B. die bekannte Moskauer Braunkohle, die, obwohl sie älter ist als alle unsere deutschen Steinkohlen, dennoch eine echte Braunkohle ist, von der gleichen physikalischen und chemischen Beschaffenheit wie unsere tertiären Braunkohlen.

Nur unter besonderen Bedingungen wird eine Kohle Steinkohle, nämlich dann, wenn sie höheren Temperaturen ausgesetzt wird. Das zeigt uns deutlich das Beispiel der Steinkohlenbildung am Eruptivkontakt.

Wie ist es nun mit den karbonischen Steinkohlen, wie sie in Deutschland an der Ruhr, in Oberschlesien, in Niederschlesien usw. vorkommen? Auch sie müssen unter ähnlichen Bedingungen entstanden sein, d. h., wir müssen auch für sie eine Bildung bei erhöhter Temperatur annehmen. Die geologischen Beobachtungen kommen dieser Annahme durchaus entgegen. Alle Steinkohlenlager befinden sich in Erdschichten, die früher in größerer Erdtiefe gelegen haben, wo sie unter dem Einfluß der nach dem Erdmittelpunkt ansteigenden Temperatur und des Druckes der über ihnen liegenden Gebirgsschichten ihre Umwandlung in Steinkohle erlitten. Erst in späterer Zeit sind sie durch gebirgsbildende Vorgänge wieder an die Erdoberfläche aufgestiegen.

Damit ist das Wesen der Inkohlung erkannt. Der Inkohlungsprozeß ist kein kontinuierlicher Vorgang, sondern er besteht aus zwei Bildungsprozessen gänzlich verschiedener Art, von denen der erste, als Humifikation bezeichnet, die Vertorfung und die anschließende Braunkohlenbildung umfaßt und zu einem stabilen Endzustand führt, dem Zustand der „alten Braunkohle“, über den er in noch so langen Zeiträumen nicht hinausgeht. Der zweite Vorgang, der als Metamorphose bezeichnet worden ist, umfaßt die Steinkohlenbildung. Er beginnt beim Torf oder bei der Braunkohle und führt unter Ein-

wirkung von erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur zur Bildung der verschiedenen Steinkohlenarten und des Anthrazits.

Diese Steinkohlenbildung, die Metamorphose der Kohle, kann so als eine Art Verschwelung unter Druck aufgefaßt werden, bei der das Entweichen von Schwelprodukten mehr oder weniger ausgeschlossen ist, da sie unter Abschluß durch die überlagernden Gebirgsschichten in großer Erdtiefe vor sich geht.

Es lag nahe, das Wesen der Kohlenmetamorphose im Laboratorium näher zu erforschen. Versuche nach dieser Richtung sind von Chemikern, z. T. auch von Geologen, vielfach unternommen worden. Fuchs²⁾ hat in einer neueren Arbeit die darauf bezüglichen Veröffentlichungen zusammengestellt. Er berichtet dabei über eigene Versuche, die er zur Kontrolle der Arbeiten von Berl, Schmidt und Koch³⁾ angestellt hat, und weist im besonderen darauf hin, daß ähnliche Ergebnisse, wie sie Berl und seine Mitarbeiter mit Cellulose erhalten haben, mit den meisten organischen Stoffen ebenso erzielt werden können.

Wenn man diese Versuche zur Herstellung künstlicher Kohlen vom Standpunkt des Geologen aus betrachtet, so erkennt man sofort, daß sie alle den Bedingungen, die in der Natur herrschen bzw. geherrscht haben, nicht gerecht werden. Diese Versuche sind durchweg im Autoklaven ausgeführt worden, meist in einer hochgespannten Wasserdampfatosphäre, wobei in der Regel mit Drucken von einigen 100 at gearbeitet wurde, niemals unter direkt einwirkendem Druck, wie es für die Bildung von Steinkohlen in der Natur gefordert werden muß. Die Reaktionsprodukte waren bei diesen Versuchen in allen Fällen keine Inkohlungsprodukte, keine Kohlen, sondern Verschwelungsprodukte, also Koke. Das gilt sowohl für die älteren Versuche von Bergius, von Fischer usw. als auch für die neueren Ergebnisse von Petrascheck⁴⁾, Berl, Fuchs. Die erzielten kohlenartigen Produkte waren in allen Fällen stark aufgebläht — sie wurden im Falle Berl und Fuchs nachträglich zu Briketts verpreßt —, und in allen Fällen waren Schwelgase und Schwelteere in geringerer oder größerer Menge entstanden, die sich durch Geruch und Vorhandensein von Teertröpfchen stark bemerkbar machten.

Ob unter solchen Verhältnissen überhaupt noch von Inkohlung gesprochen werden kann, ist sehr zweifelhaft.

Der Verfasser hat zusammen mit W. Gropp⁵⁾ unter Berücksichtigung der Mängel der bisherigen Verfahren eine neue Art der Herstellung künstlicher Kohlen ausgearbeitet, über die im folgenden kurz berichtet werden soll.

Torfe, rezente Hölzer, Braunkohlen, Braunkohlenhölzer usw. wurden, in Ton eingebettet, in einen dickwandigen Stahlzylinder mit Hilfe des Stempels einer hydraulischen Presse einem einseitig, vertikal wirkenden Druck von etwa 1800 bis 1900 at ausgesetzt. Gleichzeitig wurde der Zylinder von außen elektrisch bis auf 300° beheizt. Nach einer Versuchsdauer von 6 bis 48 h wurde die Presse geöffnet. Dabei zeigte sich, daß aus den aufgegebenen Substanzen, Holz, Torf, Braunkohle, feste, dichte, steinkohlenartig aussehende Kohlen entstanden waren, die sich weder äußerlich noch chemisch, was ihren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, ihre Koks-

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 180 [1931].

³⁾ Ebenda 43, 1018 [1930].

⁴⁾ In Apfelfeck, Entstehung, Veredlung und Verwertung der Kohle, Berlin 1930.

⁵⁾ Gropp-Bode, Braunkohle 31, 277, 299, 309 [1932].

beschaffenheit usw. angeht, von echten Pechkohlen (Glanzkohlen) unterscheiden ließen. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, auf diese Weise Steinkohlen herzustellen — die am weitesten veränderten Kohlen waren steinkohlenähnliche Glanzbraunkohlen —, jedoch verhielten sich die bei dieser Versuchsanordnung gewonnenen Produkte in jeder Hinsicht wie entsprechende metamorphe Kohlen.

Im einzelnen sind bei den Versuchen u. a. folgende Stoffe behandelt worden.

Reines Filtrierpapier (angefeuchtet) wurde 40 h lang bei 300° behandelt. Das Ergebnis war eine sehr feste, zähe, schwarze, rein matte Kohle mit muscheligen Bruch, die sich weder mit Salpetersäure noch mit Kalilauge färbte. Flüchtige Bestandteile 37,24%, fixer Kohlenstoff 62,76%, Koks pulverig.

Vermodertes Holz (nahezu reines Lignin) wurde 45 h lang bei 300° behandelt. Das Ergebnis war schwarze, hochglänzende, sehr spröde Kohle, die Salpetersäure nicht färbte, mit Kalilauge jedoch eine hellbraune Lösung lieferte. Flüchtige Bestandteile 34,53%, fixer Kohlenstoff 65,47%, Koks pulverig.

Rezente Hölzer und Braunkohlenhölzer (Xylite) wurden zwischen 6 und 36 h bei 300° behandelt. Dabei ergaben sich hochglänzende schwarze Pechkohlen mit muscheligen Bruch, die Salpetersäure schwach grüngelblich färbten, Kalilauge licht- bis hell- bis dunkelbraun. Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zwischen 40 und 50%, an fixem Kohlenstoff zwischen 50 und 60%, Koks pulvrig bis locker gebacken.

Torfe und erdige Braunkohlen lieferten unter den gleichen Bedingungen matte bis glänzende schwarze Kohlen, die sich petrographisch und chemisch wie Glanzbraunkohlen (Pechkohlen) verhielten. Der Gehalt an fixem Kohlenstoff stieg dabei von etwa 30% bis auf etwa 50% an. Die Koksbeschaffenheit war wenig verändert.

Für das Verständnis des Wesens des Inkohlungsprozesses sind besonders drei Beobachtungen von Bedeutung, die bei diesen Versuchen gemacht worden sind. Einmal erwies sich, daß die Zeit, die für solche metamorphen Veränderungen erforderlich ist, ganz außerordentlich kurz ist. Sie betrug im günstigsten Fall etwa 6 h. Längere Reaktionszeit führte weitere Veränderungen nicht herbei. Zum anderen ergab sich, daß bei solchen

Umwandlungen bei der benutzten Versuchsanordnung Schwelprodukte nicht entstanden. Es wurde weder Aufblähung der Substanz noch Bildung von Schwelgas oder Schwelteer usw. beobachtet im Gegensatz zu den Autoklavversuchen früherer Autoren. Drittens wurde festgestellt, daß die Stärke der Umwandlung gerade proportional ist der Höhe der Temperatur, die angewandt wurde. Bei niederen Temperaturen ergaben sich weniger starke Umwandlungen als bei höheren.

Während die Abhängigkeit der Kohlenmetamorphose von der Höhe der Reaktionstemperatur schon von früheren Forschern vermutet wurde (Erdmann⁶⁾), sind die Feststellungen bezüglich Reaktionsdauer und Fehlen von Verschmelgungserscheinungen neu. Diese Beobachtungen decken sich sehr gut mit den allgemeinen geologischen Erscheinungen.

Neben diesen Hinweisen, die sich auf das Wesen des Inkohlungsprozesses selbst beziehen, ergaben sich neue Erkenntnisse über die Veränderungen, die die verschiedenen Bestandteile der Pflanzen bei der Kohlenbildung erleiden, und über die Beziehungen, die zwischen der petrographischen Beschaffenheit von Kohlen und der Art ihres Urmaterials bestehen, auf die in der erwähnten Arbeit von Gropp und Bode des näheren eingegangen ist.

Wenn man die Inkohlung im engeren Sinne, d. h. die Metamorphose der Kohlen, als eine Druckverschmelzung auffassen will, so hat man also dabei zu berücksichtigen, daß eine Verschmelzung im eigentlichen Sinne dabei nicht stattfindet. Vielmehr kommt es bei dem hohen Druck, unter dem diese Umwandlungen vor sich gehen, nur zu innermolekularen Umbildungen. Von den genannten Faktoren, Temperatur, Druck und Zeit, die seit jeher als Agentien der Inkohlung betrachtet worden sind, spielt die Temperatur die Hauptrolle. Sie bestimmt den Umfang der Metamorphose, den Inkohlungsgrad. Der Druck hat insofern Bedeutung, als er die ganz spezifische Art der Metamorphose, die Verschmelzung ohne Entstehung von Schwelprodukten bedingt. Die Zeit ist ohne Bedeutung. Ohne die Einwirkung von erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur finden in noch so langen Zeiträumen metamorphe Veränderungen nicht statt. [A. 24.]

⁶⁾ loc. cit.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalisches Colloquium.

Berlin, 20. April 1932.

Vorsitz: Prof. M. von Laue.

H. Kallmann: „Wasserstoff-Isotop der Masse 2“.

Vortr. hat gemeinsam mit Lasareff seine massenspektrographischen Untersuchungen an Wasserstoff fortgesetzt, und zwar ist jetzt Wasserstoff untersucht worden, der in der Nähe des Tripelpunktes abgedampft war. Trotzdem auch bei diesen Versuchen kein positives Resultat erzielt wurde, zweifelt Vortr. nicht an der Richtigkeit der Versuche von Urey, Brickwedde und Murphy, die neuerdings durch Bleakney eine Bestätigung erfahren haben. Das abweichende Ergebnis des Vortr. kann auf der verschiedenen Art der Destillation beruhen. Die amerikanischen Forscher haben 4 l Wasserstoff genau am Tripelpunkt abgedampft und in dem letzten zurückbleibenden Kubikzentimeter Wasserstoff das neue Isotop der Masse 2 spektral nachgewiesen. Seine Konzentration in gewöhnlichem Wasserstoff ist jedoch zu gering, um die Differenz zwischen dem chemisch bestimmten Atomgewicht $1,00777 \pm 0,000022$ und dem massenspektroskopisch bestimmten $1,00756 \pm 0,00015$ zu erklären.

¹⁾ Diese Ztschr. 45, 228 [1932].

Prof. Meißner teilt mit, daß in der Physikalischen Reichsanstalt jetzt auch Wasserstoff am Tripelpunkt destilliert worden ist, der demnächst vom Vortr. untersucht werden wird. —

L. Meitner: „Arbeiten über das Neutron.“

Bothe und Becker²⁾ haben gefunden, daß leichte Elemente, z. B. Beryllium, bei Bestrahlung mit α -Strahlen eine sehr durchdringende Strahlung aussenden. Beryllium wird dabei nicht zertrümmert. Die ausgesandte Strahlung ist durchdringender als γ -Strahlung und wurde von Bothe und Becker für eine sehr harte γ -Strahlung gehalten. Curie und Joliot³⁾ haben die von dieser Strahlung in einer Ionisationskammer erzeugte Ionisation gemessen und gefunden, daß die Ionisation in der Kammer zunimmt, wenn sich vor dem Fenster der Kammer eine wasserstoffhaltige Substanz, z. B. Paraffin, befindet. Die Zunahme der Ionisation rührt daher, daß aus der wasserstoffhaltigen Substanz durch die Be-Strahlung sehr schnelle Protonen herausgeworfen werden, die stärker ionisieren als die Be-Strahlung. Eine Erhöhung der Ionisation in der Kammer wurde auch beobachtet, wenn diese statt mit Luft mit Helium gefüllt war. Die Geschwindigkeit der durch die Be-Strahlung erzeugten H-Strahlen beträgt maximal 3×10^9 cm/sec. In der Vor-

²⁾ W. Bothe u. H. Becker, Ztschr. Physik 66, 289 [1930]; Naturwiss. 19, 753 [1931].

³⁾ I. Curie, Compt. rend. Acad. Sciences 193, 1412 [1931]. I. Curie u. F. Joliot, ebenda 194, 273, 708 [1932].