Ueber die Nitride und den Urzustand des Stickstoffs.

Chemisch-geologische Mitteilung

von **Leon Franck** — Esch an der Alzette.

Der Mensch, „der flüchtige Sohn der Stunde", wie der grosse Schiller sagt, möchte mit seinem forschenden Blicke die ganze Vergangenheit und die ganze Zukunft durchschauen. So haben nun auch die ältesten Völker der Erde bis zu unsern Zeiten geforscht nach der Entstehung und Entwickelung unseres Planeten, und mit dem Mehr oder Minder der vorhandenen Kenntnisse wechselten auch die Ansichten. Können die ältesten Ansichten auch nur Träumereien genannt werden, so fussen wir jedoch heute auf dem Boden der Erfahrung und versuchen es, auf Grundlage wissenschaftlichen Denkens und wissenschaftlichen Arbeitens, uns die richtige Vorstellung zu machen.

Die Geologie, die eigentliche Tochter des 19. Jahrhunderts, blüht und gedeiht. Und sie blüht und gedeiht unter der kräftigen Stütze ihrer beiden etwas älteren Schwestern, Physik und Chemie.

Was wusste man vor hundert Jahren von der Entstehung des Weltensystems, von der Entstehung und Entwickelung der Erde? Nicht viel mehr, als uns das Alterthum und einige Forscher des Mittelalters überliefert hatten, und das war wenig genug. Man kannte die Ideen eines Mannes wie *Aristoteles*, dessen Anschauungen doch nur geeignet waren im Mittelalter und im Beginne der Neuzeit Veranlassungen zu fast unausrottbaren Irrthümern zu geben. Man kannte die Ansichten von *Albertus Magnus* und *Alexander ab Alexandro* und las wohl auch *Schenchger's* seltsam anmuthende Werke. Einige Autoren, wie *Elie de Baumont* halfen die Irrthümer vermehren und andere, wie *Anastasius Kircher*, betrachteten das Ganze noch als Wundergeschichte. Erst im Verlaufe des 18. Jahrhunderts fing man wieder an sich in Muthmassungen und Spekulationen über den Urzustand unserer Erde und unseres Planetensystems überhaupt zu ergehen. Da war es unter Andern der grosse französiche Naturforscher *Buffon*, welcher eine feindurchdachte Theorie aufstellte und *Kant*, einem der gewaltigsten Geister aller Zeiten, blieb es vorbehalten, unser Wissen von der Entstehung und Entwickelung unseres Sonnensystems einen bedeutenden Schritt vorwärts zu bringen. Die

Ansicht von *Kant*, [1]) welche später von *Herschel* erweitert wurde, ist aber erst im Jahre 1795 durch den grossen Fachgenossen *de Laplace* in seinem Werke «*Exposition du système du monde*» in wahrhaft glänzender Weise wissenschaftlich begründet worden. Wir wollen nun die *Kant-Laplace'sche* Theorie der Weltenbildung als richtig betrachten und uns zu unserer Aufgabe wenden.

Der Raum, in dem sich gegenwärtig unser Sonnensystem bewegt, war ursprünglich erfüllt von gasförmiger Materie, von der Ursonne. Die Gase verdichteten sich, gelangten in Rotation und erzeugten Nebelringe. Aus den glühenden Nebelringen trennte sich nun unsere Erde als selbstständiger Ball ab. Wir haben jetzt dieselbe als glühende Nebel- oder Gaskugel. Diese glühende Gaskugel enthielt nun alle auf Erden uns bekannte und unbekannte Elemente. Wahrscheinlich jedoch existierte nach meiner Ansicht nur ein Grundelement, welches nach und nach sich abkühlend, uns die uns bekannten Elemente in gasförmigem Zustande gebar. Warum es dem Chemiker noch nicht gelungen ist, dieses Grundelement aus den uns bekannten Elementen wiederaufzubauen, ist leicht erklärlich. Wir werden nie dazu gelangen, bevor wir es fertig gebracht, die uns bekannten Elemente als solche zu erhalten. Das, was wir heute z. B. als *Brom* bezeichnen und das wir uns unter diesem Namen vorstellen, ist eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, sehr flüchtig und von durchdringendem, angreifendem Geruch, die bei —7,3° zu einer grüngelben, metallglänzenden, schuppigen Krystallmasse erstarrt und all die andern Eigenschaften aufweist, die in jedem Lehrbuch der Chemie aufgezählt sind. Welche Eigenschaften aber das Element „Brom" aufweist, das weiss kein Mensch, denn elementares Brom hat auf dieser Erde gleichzeitig mit dem Menschen noch niemals existiert. Und sicherlich hat es sich als solches aus dem Grundstoff abgeschieden. Was wir kennen ist molekulares Brom, eine Verbindung zweier Bromatome unter sich, welche wir nur trennen können, indem wir sie gleichzeitig mit irgend welchen andern Elementaratomen aufs Neue verbinden. Wie ist es uns da möglich unter solchen Umständen die Eigenschaften des elementaren Broms zu erforschen? Und dies gilt nicht nur für Brom, sondern für alle andern Elemente.

Wir haben bis jetzt nur immer Verbindungen gehabt, wir bauen ohne die Eigenschaften unseres Baumaterials wissen zu dürfen, und so lange wir diese nicht kennen,

1) Protogæa 1680. Naturgeschichte und Theorie des Himmels 1750.

können wir auch nicht abreissen den Urstoff zu finden. Wir sind deshalb auch bis heute nicht im Stande uns eine richtige Vorstellung zu machen über das Sich-Verdichten und das Zusammentreten der Elementaratome bei der Verflüssigung und Erstarrung. Aller Wahrscheinlichkeit nach müssen sich die Elementaratome unserer Elemente wegen ihrer grossen Affinität zu Molekülen zusammengethan haben und durch verschiedenartige Einwirkungen weitere Verbindungen eingegangen sein. Wie sich nun diese Moleküle bei der äusserst hohen Temperatur verhielten und wie sie sich bei der allmählichen Abkühlung zu Verbindungen zusammenthaten, können wir erst dann genauer kennen lernen, wenn wir so weit gelangt sind, alle uns jetzt bekannten Elemente zusammen auf einmal in grösseren Quantitäten zu verflüchtigen, dann nach und nach erkalten zu lassen, bis sie aus dem flüchtigen Zustande in den flüssigen und schliesslich in den starren Zustand übergegangen sind. Zwar scheint uns augenblicklich die Ausführung dieser Operation als unmöglich, jedoch, was ist nicht heutzutage schon alles ausgeführt worden, was noch vor etwa einem Jahre als unmöglich galt. Körper, die man noch vor kurzem als feuerfest betrachtete, sind heute mit Leichtigkeit in flüssigen, ja sogar in flüchtigen Zustand übergeführt worden; feuerfeste Carbide, *Nitride*, Phosphide etc. sind im elektrischen Ofen entstanden und durch diese wichtigen Entdeckungen wurde sowohl in der Chemie als auch in der Geologie ein grosser Schritt vorwärts gethan.

II.

Die grossartigen Arbeiten *Moissan's*, die mittels des elektrischen Flammenbogens ausgeführt wurden und die der Chemie ein neues Feld eröffnet haben, worin heute schon Hunderte von Chemiker arbeiten, gaben mir Anlass, die *Nitride* darzustellen, zu studieren.

Die meisten, vielleicht auch alle Metalle, vermögen sich bei höherer Temperatur mit N. zu vereinigen um *Nitride* zu bilden. Das Verbindungsverhältniss ist, wie bei der Bildung der Carbide, ein ausserordentlich wechselndes, so dass man die verschiedenst zusammengesetzten *Nitride* erhalten kann. Die Litteratur der zwei letzten Jahre zeigt uns mannigfaltige neue *Nitride* an, die jedoch speciell für diese Arbeit von wenig Nutzen sind. Ich habe deshalb auch darauf verzichtet, verschiedene solcher Körper, welche auch alle ein wissenschaftliches Interesse haben, mit in meine Mitteilung herein zu bringen. Auch solche Stickstoffmetalle,

die als Salze der Stickstoffwasserstoffsäure erhalten werden, habe ich, als nicht hiehingehörend, weggelassen.

Ich beschränke mich auf die *Nitride* des *Bor Silicium, Magnesium* und speciell *Aluminium*, da letzteres vielleicht berufen ist technisch wichtig zu werden.

Borstickstoff oder Bornitrid.

BN — Bo Az.

Dieser Körper wurde von *Balmain* [1]) entdeckt im Jahre 1842, indem er Boroxyd mit einem Cyanmetall erhitzte.

$B_2 O_3 + Hg (C N)_2 = 2 BN + CO + CO_2 + Hg$. Seiner Eigenschaft wegen, in der oxydirenden Flamme mit grünlichweissem Lichte zu phosphorescieren, nannte er den Körper *Aethogen*.

Erst *Wöhler* [2]) erkannte im Jahre 1850 die richtige Zusammensetzung des BN. Er erhielt die Verbindung, indem er ein inniges Gemenge von Borax und Salmiak auf Weissgluth brachte. Die Masse wird mit HCl haltigem Wasser, darauf mit heissem Wasser und zuletzt mit Flusssäure behandelt.

$Na_2 B_4 O_7 + 4 NH_4 Cl = 4 BN + 2 Na Cl + 2 HCl + {}_7H_2O$.

In Weissglühhitze [3]) verbindet sich amorphes Bor direkt mit dem N des darüber geleiteten Stickoxyds oder Ammoniaks.

Von Wichtigkeit ist ferner das Verfahren von *Wöhler* [4]) BN zu erhalten beim Erhitzen von 4 Thl. $B_2 O_3$ und 1 Thl. Kohlenpulver im N Strome bei Weissgluth.

Andere, hier nicht in Betracht kommende Verfahren sind solche von *Wöhler,* [5]) *H. Rose,* [6]) *Marignac,* [7]) *Darmstadt,* [8]) *Martius.* [9])

Auf höchst einfache und gute Resultate gebende Weise erhielt ich Borstickstoff durch Erhitzen eines Gemenges von amorphem oder krystallinischem Bor und wenig gepulvertem Ca C_2 bei gesteigerter Rothgluth.

1) Philosoph. Mag. (3) t. XXI p. 170.
2) Ann. Chem. Pharm. t. LXXIX, p. 70.
3) Wœhler und Deville. Ann. Chem. Pharm. t. CV, p. 69.
5) und 4) Wöhler. Ann. Chem. Pharm. 74. 70.
6) H. Rose. P. A. 80. 265.
7) Marignac. Ann. Chem. Pharm. 79. 247.
8) Darmstadt. Ann. Chem. Pharm. 151. 255.
9) Martius. Ann. Chem. Pharm. 109. 80.

Borstickstoff bildet eine amorphe, weisse, in Wasser unlösliche Masse, die sehr indifferent und glutbeständig ist. Mit Wasser geht BN bei 200° in Borsäure und Ammoniak über.

$$BN + 3H_2O = BO_3H_3 + NH_3$$

Siliciumstickstoff.

Si_2N_3

Siliciumstickstoff, das mir bei meinen Versuchen über die Darstellung von reinem Silicium öfters unter die Hände kam, hatte ich Gelegenheit näher zu studieren.

Wöhler und *St. Claire-Deville* [1]) beschäftigten sich zu erst mit diesem Körper, welcher später von *Schützenberger* und *Colson* [2]) näher untersucht wurde.

Bringt man Silicium in krystallinischem Zustande in einen hessischen Tiegel, der in einem zweiten mit ausgeglühtem Holzkohlenpulver ausgefüttertem Tiegel steht und glüht in einem heftigen Koaksfeuer längere Zeit, so bildet sich eine lockere, faserige Masse, teilweise tombakfarben, krystallinisch eine Mischung von Siliciumstickstoff. Beim Erhitzen von krystallinischem Silicium in einem Stickstoffstrome zur Weissgluth entsteht ein weisses, amorphes, unschmelzbares völlig glutbeständiges Pulver. Si_2N_3.

Bei meinen Versuchen, diamantförmiges Silicium darzustellen, wo ich nach Devill's Vorschriften Kieselfluorkalium mit Alluminium erhitzte, erhielt ich stets gute Resultate, jedoch auch immer etwas Si_2N_3. Auch beim Anwenden von Wöhlers, [3]) Gattermann und Warrens [4]) Verfahren stellte sich als Nebenprodukt stets etwas Si_2N_3 heraus. Ein an Si_2N_3 reichhaltiges Produkt erhielt ich beim starken Erhitzen einer Mischung von Kieselfluorkalium in Pulverform mit Aluminiumpulver, in einem Porzellanschiffchen, welches sich in einer Glasröhre befand, wodurch ein Luftstrom geleitet wurde. Hochprozentige Mischungen von Si_2N_3 konnte ich erhalten durch Erhitzen einer Mischung von gepulvertem, kristallinischen Silicium mit wenig Calciumcarbid im offnen Rose'schen Tiegel. Die Reaction ist eine sehr hübsche. Es bildet sich dabei jedoch auch etwas C_2Si_2N Dicarbosiliciumstickstoff und Dicarbosilicium-Kohlensäure $Si_2C_2CO_2$.

1) Ann. Chem. Pharm. 104 256 und 110 248.
2) Compt. rend. 92. 1508 und 94. 1710.
3) A. 125. 255 — 127. 257.
4) Ch. N. 57, 54 — 67, 136.

An feuchter Luft zersetzt sich das $Si_2 N_3$ allmählich unter Entwicklung von Ammoniak; $Si_2 N_3$ löst sich in HFl.; schmelzendes Kali zerlegt es in Kaliumsilicat und Ammoniak. Vergleiche ferner Bildung von flüchtigen Siliciumnitriden nach *Schützenberger und Colson.* [1])

Magnesiumstickstoff.

$Mg_3 N_2$.

In der letzten Zeit ist das Magnesiumnitrid einem näheren Studium unterzogen worden und man hat verschiedenartige Darstellungsmethoden entstehen sehen, die jedoch stets nach derselben Schablone gegossen sind.

Deville und Caron [2]) beobachteten zuerst, dass bei der Darstellung von metallischem Magnesium sich an dessen Oberfläche ein Körper bildet, der in feuchter Luft in Magnesiumhydroxyd zerfällt unter Entwicklung von Ammoniak.

Magnesiumnitrid wird nach Brieglet und Geuther [3]) erhalten, indem man in einem Zugofen Magnesiumfeile erhitzt und bei Rothgluth einen reinen Stickstoffstrom darüber leitet. Auf diese Weise erhält man eine amorphe Masse von grünlich gelber Farbe, an feuchter Luft NH_3 entwickelnd. Die Formel wurde als $Mg_3 N_2$ festgestellt.

Mallet [4]) zeigte zuerst durch seine Versuche, dass bei der langsamen Verbrennung von Magnesium an der Luft neben Magnesiumoxyd auch kleine Mengen von $Mg_3 N_2$ gebildet wurden.

Cl. Winkler [5]) sowie *Merz* [6]) machten Versuche, welche Mallets Ansicht bestätigten.

Der Stickstoff der Luft lässt sich nach meinen Versuchen [7]) folgendermassen direkt in grossen Mengen gewinnen:

Gepulvertes Calciumcarbid wird in einem gewissen Verhältniss mit Magnesiumfeile in einem offenen Porzellantiegel mit der Bunsenflamme erhitzt. Die Reaction erfolgt wie

1) C. r. 94. 1710.
2) Ann. d. Chemie et de Phys. (3) t. LXVII p. 348.
3) Ann. Chem. Pharm. t. CXXIII p. 228.
4) Jahresber. Chen. 1878. 241.
5) D. chem. Ges. Ber. 1890. 23. 121a.
6) „ „ „ „ 1891. 24. 3940.
7) Chem.-Zeitg. 1896. 20. 38.
„ „ 1897. 21. 28.

früher beschrieben. Wir haben auf diese Weise grössere Quantitäten N_2 Mg_3 dargestellt, welches prachtvolle Präparate darstellt.

Magnesiumnitrid zersetzt sich mit Wasser unter Entwicklung von NH_3.

$$Mg_3\ N_2 + 3\ H_2O = 3\ Mg.O + 2\ NH_3.$$

Aluminiumstickstoff.

Aluminiumnitrid ist ein noch wenig untersuchter Körper; er entspricht der Formel $Al_2\ N_2$. Nach *Brieglel und Geuther* bildet es sich beim starken Glühen von Al in N. Ich verzichte hier auf eine weitere geschichtliche Skitze dieser Verbindung sowie auch auf die Beschreibung meiner Darstellungsmethoden, da ich dieses ausführlich in der Chemikerzeitung 1897. 21. 28 gethan habe.

Auch Aluminiumnitrid entwickelt in kochendem Wasser NH_3; ist auch feuerbeständig.

Ueber die Darstellung der Nitride mittels des elektrischen Ofens, werde ich in einem eingehendern Vortrag «*Die Chemie bei hohen Temperaturen*» *berichten.*

(Schluss folgt.)

Der Tabak,

Botanik, Chemie, Cultur und physiologische Einwirkung auf den menschlichen Organismus.

V.

Der Tabak, oder sagen wir gleich, das Nikotin, sowie der Tabakrauch, wie schon oben bemerkt, üben auf den thierischen Organismus einen Einfluss aus, der nur nicht allzugering geschätzt werden soll, will man sich vor manchen verderbnissbringenden Folgen schützen.

Die meisten angehenden Raucher, trotzdem sie bei den ersten Versuchen fast ohne Ausnahme von mehr oder weniger starkem Unbehagen betroffen werden, ahnen nicht, dass dieser scheinbar unschuldige Zeitvertreib später gefährlich für die Gesundheit werden kann. Und auch diejenigen, für welche das Rauchen schon zur Gewohnheit geworden ist, und sich relativ gut dabei befinden, das heisst, nie ernste