nous voyons Hardovingus doter l'abbaye d'Echternach, présidée par Béonrad, de ses biens de Gilsdorf avec les vignes y appartenantes. Au courant de l'année 797, Guntram et Amaltruda font donation à la même abbaye de leurs biens de Halling et de Raville, dans lesquel biens des vignes sont comprises également.

En abordant l'année 832, nous rencontrons une nouvelle donation de vignes faite au monastère d'Echternach par Ava : il s'agit des vignobles à Clusserath et à Meckel ; la même abbaye reçoit en 864 des vignes à Edingen et à Weiss.



Ueber die Nitride und den Urzustand des Stickstoffs.

Chemisch-geologische Mitteilung

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

III.

Verfolgen wir nur einen Augenblick die Resultate die der elektrische Ofen geliefert, so erfassen wir sogleich, dass Kohlenstoff, Silicium, Bor, *Stickstoff* u. s. w. bei hohen Temperaturen sich direkt mit Metallen und Metalloïden verbinden um feuerbeständige Verbindungen zu liefern.

Unterziehen wir solche Verbindungen einer kleinen Prüfung so zeigt es sich, dass selbe meistens durch Wasser eine direkte Zersetzung erleiden.

$$C_3\,Al_4 + 12\,H_2\,O = 3\,C\,H_4 + 3\,Al_2\,(OH)_2$$

---

de la vallée de la Moselle où la vigne est cultivée au moyen âge, nous en donnons ci-après quelques extraits avec indication des années où cette culture y est mentionnée pour la première fois : Lieser 633, Klüsseroth 698, Trèves 704, Briedel 748, Piesport 777, Merl 782, Dreis (Salm) 794, Steinem 835, Coblence 822—839, Kochem und Valwig 866, Litzig 870, Gondorf, Winningen 871, Bruttig 898, Igel 929, Alf 963, Kesselheim 966, Schleich 976, Langsur 979, Reil 1006, Traben 1007, Biwer 1024, Kobern 1030, Enkirch 1050, Lützelkoblenz et Bubenheim 1052, Klotten 1054, Rachtig, Uerzig, Senhalz 1067, Bombogen 1070 bis 1080, Mühlheim 1082, Ste. Adelgonde 1097, Zeltingen 1116, Graach 1124—1127, Dudeldorf et Montzel 1127, Ellenz 1135, Koray 1136, Wittlich 1139, Novéant 1152, Metternich 1184, Mertert, Donven, 12e siècle, Pallien 1217, Kürenz 1225, Zell et Fell 1229, Neumagen 1232, Glens 1234, Wehlen 1251.

$$Ca\,C_2 + H_2\,O = Ba\,(OH)_2 + C_2\,H_2$$
$$Mg_3\,N_2 + 3\,H_2\,O = 3\,Mg\,O + 2\,NH_3$$
$$B\,N + 3\,H_2\,O = B\,O_3\,H_3 + N\,H_3$$

Diese überraschenden Resultate der Versuche bei hohen Temperaturen zeigen deutlich dass der *Stickstoff*, Kohlenstoff u. s. w. bei der Bildung der ersten geologischen Schichten ursprünglich ohne Sauerstoff *direkt mit den Metallen gebunden waren.*

Die Reactionen im elektrischen Ofen entsprechen den Verhältnissen, die bei der Bildung der ältesten geologischen Formationen vorkommen mussten. Organische Substanzen existirten nicht, der Kohlenstoff war ausschliesslich als Carbid wie der *Stickstoff als Nitrid* vorhanden.

Ich glaube gestützt auf meine Versuche über die Nitride meine Ansichten über die Urgeschichte des Stickstoffs und seiner Verbindungen offen aussprechen zu dürfen, denn sie ruhen heute schon auf festem Fusse.

Forschen wir nach dem Ursprung der Salpetersäure, so müssen wir zuvor nach dem Erzeuger des Ammoniaks suchen und so gelangen wir denn auch zum Urzustande des Stickstoffes.

Denken wir uns auf einen, der Erde entlegenen Punkt mit einem Riesenfeuerrohr, die Vorgänge der Bildung unseres Planeten bis zur Jetztzeit beobachten, und fassen wir dabei das Element *Stickstoff* genau ins Auge.

Wir sehen eine Nebelmasse welche sich immer mehr verdichtet, einen Kern bilden der durch Reibung und Bewegung durch das Weltall ins Glühen gerät, und als glühende Feuerkugel schweben. Es ist unsere Erde, allerdings vor sehr langer Zeit. Vor vielen Millionen von Jahren. Das Element *Stickstoff* ist vorhanden wir können es nicht unterscheiden. Wir beobachten das interessante Schauspiel viele hunderte von Jahren. Wir sehen den Feuerball sich immer mehr verdichten. Wir sehen ein weissglühendes wogendes und brodelndes Magma. Aber in dieser glutflüssigen Masse unterscheiden wir noch keinen *Stickstoff*. Wir sehen die Weissgluth in Rothgluth übergehen, wir sehen auch dieses verschwinden und wundern uns ob dieser Veränderung. Und doch ist diese ganz natürlich durch das stetige Eilen durch den Weltenraum. Wo die Hitze hinauflog, kühlte sich der Erdball an der Oberfläche nach und nach ab und dieses besonders zuerst an den beiden Polen. Und immer sehen wir zu und beobachten an der Oberfläche der glut-

flüssigen Massen, Riesenkrystalle sich ausscheiden in allen möglichen Farbennüancen, und wir sehen neben Siliciummetallen, neben Carbiden, Phosphiden auch *Stickstoffmetalle, Nitride.* Zu gleicher Zeit sehen wir die den Feuerball umgebende glühende Atmosphäre, erfüllt von Dämpfen und den verschiedensten Stoffen, welche infolge der ungeheuren Hitze sich im gasförmigen Zustande befanden, anfangen, sich allmählich ihrer Last entledigen. Aus der leuchtenden und brennenden Luftmasse sondert sich ein Körper nach dem andern ab, je nach dem Grade der Temperaturerniedrigung welche nötig war um denselben aus dem gasförmigen in den flüssigen Agregatzustand zu versetzen, und fallen als Feuerregen auf die feste Erdhülle. Wir beobachten staunend dies Schauspiel. Und wiederum sehen wir eine ungeheuere Wolkenschicht sich bilden stetig durchzuckt von Blitzen; wir sehen Wassertropfen sich bilden die dem Erdboden hinzustreben, allerdings nur um unterwegs wieder verflüssigt zu werden und aufs Neue nach oben emporsteigen. Es vergehen Hunderttausende von Jahren. Die ersten Tropfen Wasser gelangen auf die Erdoberfläche. Eine neue Revolution entsteht. Gasmassen entwickeln sich in ungeheurer Quantität, entzünden sich, explodieren. Das Wasser hat begonnen die auskrystallisierten *Nitride*, Carbide. Phosphide u. s. w. zu zerlegen. Zufälliger Weise gelangt etwas dieser Gase zu uns; wir riechen deutlich *Stickstoffwasserstoff, Ammoniak.*

Wieder vergehen hunderte von Jahren. Wir sehen mit allen möglichen Stoffen beladene Niederschläge zur Erde strömen, sich entwickelnde Gase nach oben drängen. Unaufhörlich zucken Blitze nach allen Richtungen. Wir suchen nach unserm *Stickstoff* und finden ihn als *Ammoniak* in der Gasmässe. Das Wasser führt ihn gelöst der Erde zu, die elektrischen Feuer zersetzen ihn in *Stickstoff und Wasserstoff*, in *salpetrige Säure und Salpetersäure.* Wir erblicken grosse Ansammlungen von Wasser, die Regengüsse strömen unaufhörlich. Abermals vergehen Tausende von Jahren; die Niederschläge wie die Blitze vermindern sich, doch sehen wir sie immer noch täglich. Die Oberfläche ist noch immer mit vieler Elektrizität geladen.

Wir sehen fast die ganze Erdkruste umhüllt von dem feuchten Element, zugleich schon den Grund für die künftigen Festländer gelegt. Wir untersuchen die Atmosphäre. Sie ist nicht mehr übersättigt von *Ammoniak* und sontigen Wasserstoffen. Und wieder schauen wir und gewahren riesige Bäume und Pflanzen, dazwischen Berge die glühendes Ge-

stein in die Lüfte speien, ein Zeichen von noch Vorhandensein von Carbiden, *Nitriden* u. s. w. im Erdinnern. Wir sehen aus den grossen Wassermassen fortwährend Dünste aufsteigen, die sich zu Wolken über der Erdoberfläche ballen, und als Regen wieder niederfallen. Und nach tausenden von Jahren rüsten wir uns wieder zu einem neuen Ausblick, und was sehen wird? Wir sehen die riesigen Wassermassen verteilt, wir sehen Festland mit einem riesigen Pflanzenwuchs, Farrenbäume von kolossaler Höhe. An der Erdoberfläche keine Spur mehr von *Stickstoffmetallen*, Carbiden, Siliciummetallen; nur *Nitrade*, Carbonate, Silicate. Hin und wieder zeigt noch ein Vulcan ihr Vorhandensein im Erdinnern mit heftigen Erruptionen an. In den Meeren, sowie auf dem Festlande sehen wir Riesentiere von den seltsamsten Formen und von gigantischer Grösse. Wir sehen Insekten und Schmetterlinge sich der Natur freuen. Und abermals lassen wir tausende von Jahren vorüberziehen. Wir gönnen uns einen neuen Ausblick. Wieder eine neue gewaltige Veränderung, die feuerspeiende Berge sind auf wenige Hundert verschwunden. Die ungeheuren dichten Nebel- und Wolkenmassen haben einer lichteren Atmosphäre Platz gemacht. Wir untersuchen sie und finden selbe bestehend aus *N* uud *O*. Wir finden unsern *Stickstoff* vor in der *Atmosphäre* in den den riesigen *Pflanzen- und Tierkörper*.

An den beiden Polen ist ebenfalls eine gewaltige Veränderung vor sich gegangen; die frühere Pflanzenwelt, die riesigen Schachtelhalme sind verschwunden. Die Erde ist mit kolossalen Laub und Nadelwäldern bedeckt. Die Riesentiere mit ihren grotesken Formen haben sich mehr nach dem Equator zugezogen, wo die Hitze noch ähnlich als vor tausenden von Jahren an den Polen. Statt deren sehen wir andere Tierformen dem gegenwärtigen Klima angepasst. Wir beobachten weiter. Wir sehen auf einigen Strecken die ganze Pflanzen- und Thierwelt durch Wasser zu Gruude gehen mit ihr der angesammelte *Stickstoff*. Wir sehen wie sich die riesenhafte Urtiere stets einen und denselben ruhigen Sterbeplatz aufsuchen wo sie verenden, dort wo schon berghohe Haufen Vorgänger der Verwesung anheimgefallen, *Stickstoff* aufspeichernd.

Nach tausenden von Jahren gönnen wir uns abermals einen Blick. Wieder eine ausserordentliche Veränderung. Das Meer hat sich vollständig vom Festlande abgetrennt. Viele Krater sind erloschen. Grosse Gebirgszüge haben sich gebildet. Grosse und kleine Ströme stürzen von den Ge-

birgen, ihr Wasser in die Meere ergiessend. Wir sehen den Menschen sich die Erde bebauen die ihm dankbar lohnt. Wir beobachten weiter. Wir sehen Menschen verschiedener Hautfarben in Höhlen, Hütten und Palästen wohnend. Auf dem Meere Schiffe jeder Art, auf dem Festlande gebaute Städte und Dörfer mit gewerbethätigen Bewohnern. Schöne Waldungen mit einer andern Fauna. Nach abermals tausenden von Jahren sehen wir, wie der Mensch den Boden durch Culturen ausgesogen, wie die Erde nicht mehr ertragsfähig ist. Aber auch der Mensch ist ein anderer geworden. Er lernte seinen Verstand gebrauchen und die Naturgesetze ergründen. Er sucht nach dem *Stickstoff*, ihn der Erde wiederzugeben. Wir sehen ihn die Totenlager der Urtiere erforschen, den *Salpeter* ausgraben und als Dünger verwenden. Sehnsüchtig wendet sich sein Blick nach der *Atmosphäre* auch ihr den *Stickstoff* wieder abzugewinnen. Er macht sich die Elektrizität dienstbar und es ist ihm gelungen denselben in Form von *Nitriden* wieder zu gewinnen.

IV.

Aus vorhergehendem ersehen wir dass *Stickstoff* in frühesten Perioden in Form von *Nitriden* vorhanden war, und dass heute noch das Erdinnere solche bergen muss.

Dafür sprechen:

1) Die Nichtexistenzfähigkeit des freien Stickstoffs bei hochgespannter Elektrizität. Schon ein Strom von 65 Volts und 15 Ampères, durch die primäre Rolle eines Induktionsapparates bei 130maligem Wechsel in der Sekunde geschickt, liefert eine bogenförmige Flamme von brennendem Stickstoff; das Verbrennungsprodukt ist $N_2 O_3$. Ueber die Oxydation des N durch Funken von hochgespannter Elektrizität und das unter Druck erhältliche Maximum von 5—10 % Stickstoffoxyden aus Luft vergl. von Lepel (P. A. [2] 46. 319).

2) Die Feuerbeständigkeit der Stickstoffmetalle.

3. Die Nichtexistenzfähigkeit von NH_3 sowie von Stickstoffoxyden bei sehr hoher Temperatur und stark gespannter Elektrizität.

4) Das Nochvorhandensein von Nitriden im Erdinnern welches sich durch das Ausströmen NH_3 Gas und das Auskrystallisieren von NH_4 Salzen an den noch thätigen Vulkanen ergiebt. In fester Form als NH_4 Cl. und $(NH_4)_2 SO_4$ kommt Ammoniak vor in der Nähe von thätigen Vulkanen, am Hekla (Bunsen A 62.8 und 65.70) am Vesuv (Scacchi. An.

mineral [4] 17.323) Durch das Ausströmen von NH_3-Gas sind auch die Schlacken am Gipfel und Krater des Vesuvs NH_4-salzhaltig geworden. (Vergl. hierüber S. von Waltershausen. Phys. geogr. Skizze von Island Göttingen 1847 und Déville Bul. géol. [2] 14.263).

So finden wir ferner in den Borsäure-Fumarolen am Monte Cerboli in Toskana freies NH_3 dessen Entstehen aus NB sehr wahrscheinlich ist.

5) Das Nichtvorhandensein des N in der Sonnenphotosphäre.

Sobald sich nun Wasser niederschlug entstand NH_3 auf der Erde. NH_3 ist als zweite Phase des N auf Erden zu bezeichnen. Dieses wurde nun durch verschiedene Gase in Ammoniumsalze verwandelt, und durch Elektrizität zerlegt. Erst dann entstanden die Oxydationsstufen des N.

Wie es sich mit den *Nitriden* verhielt, geschah es gleicherweise mit Carbiden Siliciden, Phosphiden etc.

Zum Schlusse will ich noch kurz meine Ergebnisse mitteilen die mir meine speciellen Studien über Aluminiumnitrid lieferten ;

Ammoniak und Salpetersäure, so verschiedenartige Eigenschaften sie auch besitzen, können leicht ein in das andere umgewandelt werden. Die Nitrifikation ist eine einfache Oxydation des Ammoniak. Bevor die Pflanze den Stickstoff des NH_3 benutzen kann, wird er in Salpetersäure umgewandelt. Findet diese Umwandlung nicht statt so stirbt die Pflanze ab. Ammoniak im freien Zustande ist für das Pflanzenleben giftig.

Es sind dies Schlüsse, die vielleicht schon mancher andere zog, meine Düngeversuche mit Nitriden haben sie bestätigt.

Meine hier niedergelegten Versuche und Ansichten sind zum Teil auch schon von mir in der „Naturwissenschaftlichen Wochenschrift, Redaktion Dr. H. Potonié, Berlin“ in einer grösseren Abhandlung „Ueber einige Stickstoffmetalle“ veröffentlicht worden. Weiteres teilte ich mit in der „Chemiker-Zeitung. 1896. N° 5 und 1897 N° 28.

Esch a. d. Alz., im Mai 1897.