

Satz bestätigt, »dass das Ammoniak in mehreren Verbindungen eine in Beziehung seiner Basicität passive Rolle übernehmen und gleich dem Wasser, als basisches und nicht basisches Wasser, fungieren kann«¹⁾.

Stockholms Hööskola.

359. H. Moissan und F. Siemens: Einwirkung von Silicium auf Wasser unterhalb 100°.

(Eingegangen am 10. Juni 1904.)

Man hat bisher das Silicium für ein bei 100° das Wasser nicht zersetzendes Element gehalten. Wenn man jedoch reines amorphes Silicium oder pulverisirte Siliciumkrystalle in einem Glasgefäß mit destillirtem Wasser von 95° behandelt, so bemerkt man nach 6—12 Stunden, dass eine Zersetzung des Wassers und Bildung von Kieselsäurehydrat stattgefunden hat. Wenn man besonders dünne, gelblich durchscheinende Krystalle, wie sie M. Vigouroux²⁾ beschrieben hat, zu diesem Versuche verwendet, so kann man unter dem Mikroskop erkennen, dass jeder Krystall mit einer durchsichtigen Haut von Kieselsäurehydrat umgeben ist. Dieses Experiment ist von uns oft und mit verschiedenen Siliciumarten wiederholt worden, und wir konnten stets dieselbe Beobachtung machen. Zu starkes Schütteln des Siliciums im Wasser muss vermieden werden.

Wir haben die Wasserzersetzung durch Silicium auch noch durch folgenden Versuch beweisen können.

Gepulvertes Silicium wurde auf den Boden eines ziemlich weiten Reagensglases gelegt und destillirtes Wasser darüber geschichtet. In das Wasser hinein tauchte ein kleiner Trichter mit der weiten Oeffnung nach unten. Das Trichterrohr war nach unten umgebogen und verschlossen. Das Ganze war vollkommen mit destillirtem Wasser gefüllt, um eventuell sich entwickelnde Gase aufzufangen, und wurde mittelst eines Wasserbades auf einer Temperatur von 95—98° erhalten. Nach einigen Stunden konnte man kleine Bläschen auf der Oberfläche des Siliciums wahrnehmen. Diese lösten sich bald los und sammelten sich im oberen Theile des umgebogenen und mit

¹⁾ Diesen Gedanken hat auch in neuerer Zeit P. Klason seinen Arbeiten über Platinammoniakverbindungen zu Grunde gelegt. Vergl. diese Berichte 28, 1477 [1895] und 37, 1349 [1904]; ferner Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 1 [1903].

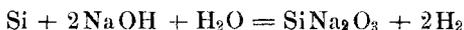
²⁾ Vigouroux, Le silicium et les siliciures métalliques (Ann. de Phys. et de Chim. [7] 12, 64 [1897].

Wasser gefüllten Trichterrohres. Dieses Gas besteht, abgesehen von einer kleinen Menge Luft, zum weitaus grössten Theile aus Wasserstoff, welchen wir im Eudiometer explodiren liessen. Andererseits kann man auch, wenn man den Versuch lange genug unterhält, das Oxydationsproduct des Siliciums, welches zum Theil in Lösung geht, erhalten. Die Analyse zeigt, dass es mit der Formel des Kieselsäurehydrats correspondirt. Dieses Experiment haben wir mit reinem amorphem Silicium und auch mit krystallisirtem, sowohl nach der Methode von Déville als auch nach der von Wöhler hergestelltem Silicium wiederholt und stets dasselbe Resultat erhalten. Da uns aber eine Wasserzersetzung bei so niederer Temperatur durch Silicium unwahrscheinlich erschien, so haben wir diese Versuche in Platingefässen wiederholt. Das Wasser, das hierzu diente, wurde vorher in einer Platinretorte umdestillirt. Unter diesen neuen Verhältnissen trat keine Wasserzersetzung ein, selbst wenn man den Versuch 12 oder 24 Stunden fortführte. Jeder auch noch so dünne Siliciumkrystall blieb vollkommen glänzend; weder umgab er sich mit einer Schicht von Kieselsäurehydrat, noch zeigte sich eine Gasentwicklung.

Eine Wasserzersetzung tritt ebenfalls dann nicht ein, wenn man die Versuche in Glasgefässen vornimmt, jedoch eine Spur von einer Säure, z. B. Flusssäure, zusetzt. Andererseits findet eine Wasserzersetzung auch in Platingefässen statt, wenn man dem destillirten Wasser auch nur einen Tropfen Natron- oder Kali-Lauge, ja selbst Ammoniak, zusetzt.

Am besten geht die Zersetzung vor sich, wenn man sie in Glasgefässen, unter Zusatz einer Spur von Ammoniak, vornimmt.

Nach diesen letzten Beobachtungen scheint eine Erklärung dieser Reaction sehr einfach. Die kleine Menge Alkali, welche aus dem Glase in das Wasser übergeht, leitet die Reaction ein und unterhält sie. Wir haben die Einwirkung einer verdünnten alkalischen Lösung auf Silicium vor uns, und die langsame aber continuirliche Zersetzung, die wir soeben geschildert haben, findet leicht ihre Erklärung. Nach der allbekannten Formel:



sind Natriumsilicat und Wasserstoff die ersten Zersetzungsproducte. Die kleine Menge des so erzeugten Alkalisilicates wird durch das Wasser dissociirt: es bildet sich Kieselsäurehydrat, und das freigeordnete Alkali greift eine neue Menge von Silicium an.

Auf diese Weise ist eine sehr kleine Menge eines Alkalis im Stande, eine verhältnissmässig grosse Menge von Silicium in Kieselsäure unter Wasserstoffabscheidung überzuführen.

Zur grösseren Sicherheit haben wir unsere Versuche in Quarzgefässen der Firma Haereus in Hanau wiederholt. Auch in diesem

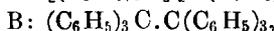
Falle zeigte das Wasser, wenn es vorher in Platingefässen umdestillirt worden war, keine Einwirkung auf das Silicium, weil es keine Spur eines Alkalis enthielt.

Durch diese Versuche über den Einfluss, den eine so kleine Menge Alkali, wie sie aus den Glaswänden stammt, auf eine Zersetzung ausübt, werden die Bedenken gestärkt, die von der internationalen Atomgewichtscommission ausgesprochen worden sind, indem sie auf die Gefahren aufmerksam machte, die entstehen, wenn man für besonders genaue Versuche Glasgefässe verwendet.

360. D. Vorländer: Bis-triphenylmethyl und Hexaphenyläthan.

(Eingegangen am 14. Juni 1904.)

In seiner letzten Mitteilung über Triphenylmethyl weist Gombert¹⁾ nach, dass dem Triphenylmethyl die doppelte Formel zukommt, und dass es auch bezüglich der Molekulargrösse die gleiche Zusammensetzung hat wie Hexaphenyläthan. Dann gelangt Gombert beim Vergleich der Eigenschaften des Bis-triphenylmethyls mit denen anderer bekannter Verbindungen zu dem Resultat, dass ein genaues Analogon der Bindungsverhältnisse nicht vorzuliegen scheint. Dazu möchte ich Folgendes bemerken: Die Beziehungen zwischen Bis-triphenylmethyl und Hexaphenyläthan sind beinahe die gleichen, wie zwischen den gefärbten und den weissen Hydrohaloïden der ungesättigten Ketone. Die Beschreibung der verschiedenen Hydrohaloïde²⁾ A und B entspricht der der beiden Kohlenwasserstoffe, und die Figuren³⁾, welche die Verschiedenheiten der beiden Arten von Halogenwasserstoff-Additionsproducten zeigen, veranschaulichen auch die wesentlichen Eigenschaften des Bis-triphenylmethyls (A) und Hexaphenyläthans (B); vor allem ist das Verhalten des Bis-triphenylmethyls als Elektrizitätsleiter daraus ersichtlich. In der Isomerie der beiden Kohlenwasserstoffe liegt demnach ein neues Beispiel für Additionsisomerie⁴⁾ vor,



welches sich von den bisher bekannten nur dadurch unterscheidet, dass die Addenden, die beiden Triphenylmethylmoleküle, gleich sind, und dass die Addition zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff erfolgt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2047 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 36, 1479 [1903].

³⁾ Diese Berichte 36, 1488 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 3528 [1903]; ebenda 37, 1644 [1904].