

Furfurol und Brenztraubensäure auf *p*-Anisidin erfolgen. Nach zweckentsprechender Reinigung krystallisiert die Substanz beim Einengen der ätherischen Lösung in gelben, igelig gruppierten Nadelchen, Schmp. nach vorheriger Bräunung 241° unter Zersetzung. Die Fluorescenz ist in gelb gefärbten Lösungen grün, in farblosem blau, die Thalleiochin-Reaktion tritt mit grüner resp. mit roter Farbe ein. Mäßig löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Äther, sonst sehr schwer bis unlöslich.

0.0912 g Sbst.: 0.2232 g CO<sub>2</sub>, 0.0845 g H<sub>2</sub>O. — 0.1506 g Sbst.: 6.95 ccm N (20°, 775 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (269.2). Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.20.

Gef. » 66.70, » 4.23, » 5.48.

Zum Umkrystallisieren der zur Verharzung neigenden Substanz eignet sich sehr gut verd. Essigsäure. Es krystallisieren beim Erkalten glänzende, lange, in Drusen angeordnete Nadeln, die beim Auswaschen mit Alkohol und Äther entglasen, also wahrscheinlich Krystallwasser enthalten. Nach dem Auswaschen, auch nur mit Wasser, ist die Substanz frei von gebundenem Wasser.

Hamburg, Chem. Abteil. d. Instituts f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.

#### 349. Wilhelm Manchot: Über die in Flußsäure lösliche Modifikation des Siliciums.

[Mitteilung aus d. Anorgan. Laboratorium d. Technisch. Hochschule München.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1921.)

Im Jahre 1904 haben Moissan und Siemens<sup>1)</sup> eine krystallisierte Modifikation des Siliciums beschrieben, welche in Flußsäure löslich ist. Sie geben an, daß aus einem Silberregulus isoliertes Silicium bei der Behandlung mit Flußsäure beträchtlichen Gewichtsverlust (bis zu 99 %) erleidet, und zwar wurde dies nur für Silber als Lösungsmittel beobachtet. Später ist dann Lebeau<sup>2)</sup> zu dem Schluß gelangt, daß ein an Silicium reiches Kupfer-silicium ebenfalls diese in Flußsäure lösliche Modifikation in kleiner Menge enthalte. Dieser Schluß stützt sich namentlich auf metallographische Ätzversuche an Kupfer-silicium-Schliffen. An Kupfer-silicium-Schmelzen hat auch Philips<sup>3)</sup> beobachtet, daß das in ihnen enthaltene Silicium teilweise in Flußsäure löslich sei,

<sup>1)</sup> B. 37 2540 [1904].

<sup>2)</sup> C. r. 142, 154 [1906].

<sup>3)</sup> Metallurgie 4, 587, 613 [1907].

anscheinend ohne die älteren Literaturangaben zu kennen. Beim Lesen dieser Veröffentlichungen erheben sich mehrere Fragen, auf die eine Antwort aus den bisherigen Angaben nicht zu erlangen ist, Fragen, die untereinander in Zusammenhang stehen.

Moissan und Siemens haben ihre Versuche so angestellt, daß sie ein größeres Stück von kompaktem Silicium in flüssiges Silber eintauchten und auf diese Weise Sättigung des Silbers erreichten. Man vermißt aber jede Angabe darüber, ob das benutzte Silicium vor dem Eintritt in den Versuch überhaupt flußsäure-beständig war. Im Zusammenhang damit ist zu bemerken, daß die Frage, wie weit die Flußsäure-Löslichkeit der Präparate durch beigemengtes  $\text{SiO}_2$  verursacht sein konnte, von ihnen nur kurz gestreift wurde, insofern gesagt wird, daß man in einer reduzierenden Atmosphäre in einem Kohle-Widerstandsofen und unter Zusatz von ein wenig metallischem Natrium die Auflösung des Siliciums ausführte. Wichtiger noch als diese beiden Fragen ist endlich, daß man über das Schicksal des Siliciums bei seiner Auflösung in Flußsäure aus den bisherigen Untersuchungen gar nichts erfährt.

Ich habe deshalb zunächst in Gemeinschaft mit Hrn. Heinrich eine Untersuchung über diese in Flußsäure lösliche Modifikation des Siliciums nach den eben angedeuteten Richtungen angestellt, deren erste Ergebnisse hier folgen sollen. Wir haben bei unseren Versuchen unser Augenmerk zuerst darauf gerichtet, ein gegen Flußsäure gewichtsbeständiges Silicium zu verwenden. Das Silicium war nach dem Wöhlerschen Verfahren aus möglichst reinen Materialien in graublauen, graphitartig glänzenden Krystallen gewonnen und wurde nun, nachdem es zuvor mit Salzsäure erschöpfend behandelt und getrocknet war, einer häufig wiederholten Behandlung mit Flußsäure unterworfen, wobei nach jeder Behandlung das Gewicht des Rückstandes mit der Wage kontrolliert wurde. Zu unserer Verwunderung stellte es sich hierbei heraus, daß es überhaupt gar nicht so leicht ist, ein gegen Flußsäure gewichtsbeständiges Silicium zu erhalten, obgleich in den Darstellungsvorschriften für Silicium angegeben wird, daß man es durch Behandeln mit Flußsäure reinigen solle<sup>1)</sup>; es schien sogar, als ob es überhaupt nicht möglich wäre, ein solches Produkt zu gewinnen. Ein ein- oder zweimaliges Abrauchen mit Flußsäure, wie es zum Aufschließen von Silicaten meist genügt, führt hier auch nicht entfernt zum Ziele. Erst bei 6-maligem Abrauchen wurde schließlich praktisch genügend scheinende Gewichtskonstanz erreicht.

Wir haben deshalb weiter geprüft, ob während des Abrauchens mit Flußsäure Oxydation durch den Luft-Sauerstoff, etwa

---

<sup>1)</sup> vergl. z. B. Biltz, Übungsbeispiele, S. 14 [1913].

beschleunigt durch das Platin, eine Rolle spielen könnte, indem wir mit Hilfe eines Platinrohrs während mehrerer Stunden Sauerstoff in das auf dem Wasserbad erhitzte Gemisch von Silicium und Flußsäure einleiteten. Dies hatte aber nur geringen Effekt.

Wir haben dann mit flußsäure-beständigem Silicium zunächst eine Versuchsreihe zur Beantwortung der Frage ausgeführt, ob durch das auflösende Silber, welches nach Moissan und Siemens allein ein solches flußsäure-lösliches Silicium liefert, eine Oxydation verursacht sein könnte. Da das flüssige Silber bekanntlich Sauerstoff in beträchtlicher Menge auflöst und ferner festgestellt ist, daß es bereits gegen  $200^{\circ}$  sich merklich oxydiert<sup>1)</sup>, so wäre eine starke Oxydationswirkung unter katalytischer Mitwirkung von Silberoxyd denkbar gewesen. Wir konnten nun, als wir metallisches Silber und Silicium viele Stunden in einem Kohlegries-Widerstandsofen erhitzten, merkliche Gewichtszunahmen feststellen, und zwar sowohl in Luft und Sauerstoff als auch in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre, letzteres vielleicht deshalb, weil sich der Luft-Zutritt nicht vollständig ausschließen ließ. Diese Gewichtszunahme betrug z. B. bei einem Versuch 2.3 %, bei einem anderen 6.8 %. Sie war also immerhin merklich, genügte jedoch nicht, um die große Gewichtsverminderung zu erklären, welche das aus Silber herausgelöste Silicium nach Moissan und Siemens durch Flußsäure erleidet.

Dagegen wurde beobachtet, daß Salpetersäure Silicium unter Umständen stark angreifen und hierdurch eventuell eine Beimischung von  $\text{SiO}_2$  bei dem Herauslösen des Siliciums aus Silber entstehen kann.

Etwas Entscheidendes ließ sich aber bei allen diesen Versuchen nicht erkennen. Dagegen gelang es schließlich, in eindeutiger Weise zum Ziele zu kommen, als wir uns zu der dritten, oben aufgestellten Frage wandten, nämlich zu der Frage nach dem Schicksal des Siliciums bei der Auflösung in Flußsäure. Auf jeden Fall muß sich hierbei Wasserstoff entwickeln. Der Versuch ergab nun, daß einige der aus Silber herausgelösten Silicium-Präparate mit Flußsäure reichlich Wasserstoff entwickelten, von welchem z. B. bei 0.15 g Silicium 47 ccm aufgefangen wurden, ohne daß die Entwicklung damit beendet war. Der Versuch wurde so ange stellt, daß man einen mit Flußsäure beschickten Platintiegel in eine Glasflasche stellte, die einerseits mit einem Azotometer, andererseits mit einem Kohlensäure-Entwickler verbunden war, nach dem Austreiben der Luft das innerhalb des Glasgefäßes

---

<sup>1)</sup> vergl. Manchot, B. 42, 3943 [1909].

in Papier aufgehängte Silicium in die Flußsäure eintauchte und durch Einstellung des Gefäßes in Wasser bis zu 105° die Reaktion herbeiführte.

Zur Gewinnung der so geprüften Silicium-Präparate erhitzte man z. B. 2.5 g flußsäure-beständiges Silicium und 25 g Silber im elektrischen Flammenbogen, goß die Schmelze in Wasser und löste das Silicium mit Salpetersäure heraus. Mit Rücksicht darauf, daß die Apparatur vorläufig unvermeidlicherweise zum Teil aus Glas bestand, war es vorerst nicht möglich, die Einwirkung der Flußsäure bis zum Ende fortzusetzen, somit mußte man sich einstweilen mit der Feststellung des reichlichen Auftretens von Wasserstoff begnügen. Es sind jedoch jetzt auch quantitative Versuche im Gange.

Wir sind ferner den Entstehungsbedingungen dieses Wasserstoff entwickelnden Siliciums nachgegangen. Dabei hat sich gezeigt, daß man es in erster Linie bekommt, wenn man die Silber-Schmelze durch Eingießen in Wasser abschreckt. Nach langsamem Erkalten gewinnt man aus dem Silber-Regulus dieselben Formen, wie man sie auch durch Krystallisation aus Aluminium erhält, größtenteils deutliche Krystalle, welche im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop in dünner Schicht teilweise braun erscheinen. Dieses durch langsames Erkalten gewonnene Silicium entwickelte mit Flußsäure kaum oder nur sehr wenig Wasserstoff.

Die Bedingung für die Entstehung des Wasserstoff entwickelnden Siliciums ist also das Abschrecken. Natürlich läßt sich aber experimentell der Unterschied zwischen Abschrecken und langsamem Erkalten nicht streng erreichen, insofern das langsame Erkalten unvermeidlich mit wechselnder Geschwindigkeit erfolgen und insofern andererseits auch das schroffe Abkühlen nicht jedesmal gleich gut gelingen wird. Auffallend ist, daß das in Flußsäure lösliche Silicium von Moissan und Siemens als äußerlich vollständig dem krystallisierten Silicium gleichend beschrieben, auch im Titel ihrer Publikationen als krystallisiert bezeichnet wird, während wir stets eine für das bloße Auge dunkel- bis hellbraun gefärbte, unter dem Mikroskop amorph aussehende Substanz bekommen haben, die nach der Behandlung mit Flußsäure ein hellbraun gefärbtes Pulver hinterließ, welches letztere Moissan und Siemens überhaupt nicht erwähnen. Dieses, obgleich gegen Flußsäure beständiger, wird von Salpetersäure stark angegriffen und kann sich mit konzentrierter sogar entzünden.

Es wurde nun weiter geprüft, welche Metalle außer dem Silber noch befähigt sind, dieses mit Flußsäure Wasserstoff entwickelnde Silicium zu liefern, und hierbei hat sich herausgestellt,

daß namentlich das Aluminium sich hierfür eignet. Auch hier hat nach den Beobachtungen von Hrn. Funk das Abschrecken die entscheidende Wirkung.

Das Aussehen der mittels Aluminiums durch Abschrecken gewonnenen Produkte ist übrigens von den aus abgeschreckten Silber-Schmelzen gewonnenen etwas verschieden. Erstere haben eine dunklere, fast schwarze Farbe und hinterlassen beim Behandeln mit Flußsäure ebenfalls ein braunes, ganz hell aussehendes, amorphes Pulver, welches wie das aus Silber gewonnene sehr reaktionsfähig gegen Sauerstoff ist. Mit rauchender Salpetersäure gibt es in der Kälte Feuer, ebenso mit Chlor. Es gleicht demjenigen Silicium, welches Hempel und Haasy<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Natriumsiliciumfluorid mit Natrium und Aluminium erhielten. Jedoch ist es noch aktiver.

Daß die Bedingung für die Entstehung dieser beiden Stoffe, d. h. des in Flußsäure löslichen und des bei dieser Flußsäure-Behandlung übrig bleibenden, aber sonst sehr reaktionsfähigen, braunen Siliciums das Abschrecken ist, haben jedoch weder Hempel und Haasy, noch Moissan und Siemens bemerkt.

### 350. Edmund O. von Lippmann: Einige pflanzenchemische Beobachtungen.

(Eingegangen am 27. September 1921.)

#### 1. Ein Vorkommen von Mannose.

Die Früchte der Schneebbeere (*Symporicarpus racemosus*) führen in frischem Zustande nach Tollens und Hermann 7—8 % der Saft-Trockensubstanz an sehr reiner Glykose<sup>2)</sup> und in getrocknetem nach Smith bis 17 %. Gelegentlich eines Versuches, aus den Beeren dieses Zierstrauches, die unmittelbar nach einem frühzeitig eingetretenen scharfen Froste gesammelt waren, Traubenzucker darzustellen, wurde jedoch nicht dieser erhalten, sondern die isomere Mannose. Sie krystallisierte aus Alkohol sofort ohne jede Schwierigkeit, und zwar in Gebilden von etwa Korinthen-Größe, die aus fest verwachsenen, zarten, weißen Nadelchen vom Schmp. 131° bestanden (gef. C 39.81 %, H 6.84 %, O 53.35 %; ber. für  $C_6H_{12}O_6$ : C 40.00 %, H 6.67 %, O 53.33 %); die wäßrige Lösung, nach der Angabe van

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 23, 32 [1900].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Zuckerindustrie 35, 482 [1885].

<sup>3)</sup> Chem. N. 107, 266.