

größere Ausbeute an β -Lupinan erhalten; wenn wir jedoch ein Lupanin vom Schmp. 99° anwandten, das einer sehr sorgfältigen Reinigung unterworfen wurde (durch Überführung in das Pikrat oder Thiocyanat, Regeneration daraus, Destillation [unter Verwerfen der ersten Fraktion] und zwei Krystallisationen aus Aceton), so gelang es uns nicht, irgendwelche Mengen von β -Lupinan als Pikrat aus den letzten Destillaten zu erhalten, die keine Base mit dem Sdp.₁₃ unter 100° zu enthalten schienen. Dasselbe Resultat wurde in drei getrennten und voneinander unabhängigen Versuchen erhalten.

Schließlich erhitzten wir gleichzeitig 4 Druckrohre, von denen jedes 0.65 g des besonders gereinigten Lupanins enthielt; bei zweien wurde 0.01 g Lupinin zugesetzt. Diese letzteren gaben bei 14 mm Druck unter 100° Spuren eines Destillats (weniger als 0.01 g), das den sehr charakteristischen Geruch des β -Lupinans besaß und eine sehr kleine Menge Pikrat vom Schmp. 162—163° lieferte, während die Rohre ohne Lupinin-Zusatz nicht das geringste Anzeichen für die Gegenwart von β -Lupinan gaben. Aus den ersten Spuren des Destillats konnte kein krystallines Pikrat erhalten werden.

Daher kommen wir zu dem Schluß, daß, wenn nicht vorher Lupinin zu dem reinen Lupinan zugesetzt wird, unter diesen Bedingungen kein β -Lupinan daraus erhalten werden kann, daß aber aller Wahrscheinlichkeit nach in dem wie üblich gereinigten Lupanin eine geringe Menge Lupinin vorhanden ist. Wir können uns daher die von Winterfeld erhaltene Ausbeute an β -Lupinan nicht erklären, da sie mindestens 10% Lupinin in seinem Lupinan erfordern würde. Ein solches Gemisch schmilzt, wie wir feststellten, nach dem Erweichen bei 60° bei 90°; es erfordert 1-maliges Umlösen aus Aceton oder 2-maliges aus Ligroin, damit der Schmp. auf 98—99° ansteigt.

94. H. Funk: Über die Löslichkeit des Siliciums in Flußsäure.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 5. Februar 1934.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit behandelt Ch. Bedel¹⁾ im Kapitel V die Löslichkeit des Siliciums in Flußsäure. Die daselbst angeführten Tatsachen sind lediglich eine ausführlichere Wiedergabe früherer Veröffentlichungen desselben Autors. Da wir²⁾ zu diesen Arbeiten seinerzeit bereits Stellung genommen haben, begnügen wir uns damit, nochmals zu betonen, daß unsere Versuche durch die Bedelschen Arbeiten nicht berührt werden, da wir zur Beurteilung der Flußsäure-Löslichkeit die Wasserstoff-Entwicklung benutzt haben, während Bedel nur den Gewichtsverlust zu Grunde legt. Das letztere ist aber nicht angängig, weil in dem Gewichtsverlust die Löslichkeit aller Verunreinigungen, insbesondere auch der Kieselsäure, inbegriffen ist. Nach unseren Versuchen ist für die Löslichkeit des aus rasch gekühlten Metallschmelzen gewonnenen Siliciums eine schnell verlaufende, reichlich Wasserstoff liefernde Reaktion mit Flußsäure kennzeichnend. Sie ist nicht zu verwechseln mit jener Löslichkeit, die sich aus dem Gewichtsverlust berechnet, wie er bei vielständiger Behandlung mit Flußsäure, wie sie Bedel ausführt, bei allen Silicium-Präparaten auftritt.

¹⁾ Ann. Chim. [10] 20, 439 [1933].

²⁾ Manchot u. Funk, B. 63, 1441 [1930].