		Schwefel: Chlor	
Festes, farbl. Product der trocknen Fumarolen der			
Vesuv-Lava von 1855		1	50,66
Saure durch natürl. Condensation entstehende Wässer	Rio Vinagre u. Pasambiô	1	1,98
	Paramo de Ruiz	1	0,41
	Popocatepetl	1	1,62
	Grosse Solfatare v. Puzzuoli	1	1,78
Durch künstl. Condensation entsteh. Flüss. Producte.	Aetna. Fumarolen am Gipfel, Septbr. 1855, Temperatur = 125°	1	22,50
	„ Fumarolen am Gipfel, Juli 1855, Temperatur = 90°	1	33,56
	„ Fumarolen am Gipfel (viel Schwefel absetzend)	1	12,00
	Vesuv. Trockne Fumarolen der Lava v. 1855	{ Schwefel kaum merkl., Chlor sehr geringe Menge von darin enthaltenen Chlorüren.	
	„ Saure Fumarolen der Lava v. 1855	1	56,84
	„ Gipfel, Spalte von 1850, Septbr. 1855 Temperatur = 180°	1	9,55
	„ Gipfel, Spalte von 1850, Juni 1856 Temperatur = 154°	1	156,54
	Vulcano. Borsäure enthaltende Fumarolen		
	„ Schwefel enthaltende Fumarolen am nördl. Rand (Gemenge v. SO ₂ , HS und Schwefelabsatz gebend)	1	0,10
	Puzzuoli. Grosse Solfatare, Condensation aus der Hauptöffnung	1	1,93
„ Grosse Solfatare, Condensation aus Oeffnungen über dieser	1	8,45	

LXIX.

Ueber das Kieselfluorlithium.

Von

Franz Stolba in Prag.

Ueber das Kieselfluorlithium findet man in den betreffenden Werken die von Berzelius herrührende Angabe: Es sei ein in Wasser höchst wenig auflösliches Salz, das beim Glühen schwierig zersetzt werde.

Diese Angaben beruhen auf einem Irrthum und wurden

ohne Zweifel durch einen Kaligehalt des von Berzelius verwendeten Lithionsalzes veranlasst, in Folge dessen das mittelst Kieselflussäure gefällte Kieselfluorkalium für Kieselfluorlithium genommen wurde.

Der Umstand, dass ich in reinen Lithionsalzen selbst bei Weingeistzusatz durch Kieselflussäure keine Fällung erhalten konnte, veranlasste mich, das reine Kieselfluorlithium darzustellen, um es näher kennen zu lernen. Das reine Kieselfluorlithium lässt sich am leichtesten aus reinem kohlen-sauren Lithion mittelst reiner Kieselflussäure darstellen.

Ich habe zu diesem Behufe eine abgewogene Menge des kohlen-sauren Lithions in kleinen Partien in die erwärmte in einer Platinschale befindliche Kieselflussäure eingetragen.

Um das richtige Verhältniss der letzteren zu haben, wurde ihr Gehalt an HFl , SiFl_2 aus dem gefundenen spec. Gew. mittelst der Tabelle bestimmt, und dieselbe in einer etwas grösseren Menge angewendet, als zur Sättigung des kohlen-sauren Lithions, der Rechnung zu Folge, genügen sollte.

Die erhaltene Auflösung liess ich in gelinder Wärme zur Trockne verdunsten und den Rückstand, ein Gemenge von Kieselfluorlithium mit etwas Kieselerde, mit Wasser digeriren, um das Kieselfluorlithium aufzulösen. Die erhaltene Kieselfluorlithiumlösung wurde abfiltrirt, unter Zusatz einiger Tropfen Kieselflussäure zur Trockne eingedampft, abermals mit Wasser digerirt und die jetzt erhaltene Auflösung von einem Reste der ausgeschiedenen Kieselerde durch Filtration getrennt.

Die Flüssigkeit liess ich in einer Platinschale bei gelinder Wärme so weit verdunsten, bis sich der grösste Theil des Salzes in Krusten ausgeschieden hatte, von denen die geringe Menge der Mutterlauge abgegossen wurde. Das mittelst schwedischen Filtrirpapiers abgetrocknete Salz erwies sich als reines Kieselfluorlithium.

Ein zweites Verfahren zur Darstellung des Salzes aus einem nicht völlig reinen käuflichen, von dem anhängenden Kali- und Natronsalze durch Auskochen mit Wasser befreiten, kohlen-sauren Lithion war dieses.

Eine gewogene Menge des Salzes wurde mit einer sol-

chen Quantität reiner Essigsäure digerirt, dass beim Kochen ein Theil des kohlensauren Lithions ungelöst blieb.

Nachdem das Ganze einige Zeit gekocht hatte, wurde filtrirt.

Der Rückstand enthielt ausser dem ungelöst gebliebenen kohlensauren Lithion sämtliche Thonerde, alles Eisenoxyd und einen Theil kohlensauren Kalkes, welche das Präparat verunreinigt hatten.

Zur Abscheidung des noch vorhandenen Kalkes setzte ich der Lösung des essigsauren Lithions eine Oxalsäurelösung so lange vorsichtig zu, bis das Filtrat eine schwache Oxalsäurereaction zeigte.

Die von dem oxalsauren Kalke abfiltrirte Lösung wurde zur Beseitigung der kleinen vorhandenen Schwefelsäuremengen so wie der Oxalsäure so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Baryt zersetzt, bis das Filtrat einen kleinen Barytgehalt ergab, worauf ich die Flüssigkeit filtrirte. Dem Filtrate fügte ich die nothwendige Menge Kieselflussäure bei, worauf dasselbe nach mehreren Stunden den meisten Baryt in Form von Kieselfluorbaryum absetzte.

Die abgegossene Flüssigkeit wurde zur Trockne eingedampft, wobei die Essigsäure von der stärkeren Kieselflussäure ausgetrieben entwich, der trockne Rückstand ebenso behandelt, wie früher angegeben worden, lieferte ebenfalls vollkommen reines Kieselfluorlithium.

Das Kieselfluorlithium krystallisirt aus seinen Auflösungen beim freiwilligen Verdunsten an der Luft oder unter dem Exsiccator in wasserhellen Krystallen, welche dem schief-rhombischen Krystallsystem anzugehören scheinen.

Diese bilden, so lange sie noch klein sind (wo sie am schönsten ausgebildet erscheinen) entweder vierseitige schief abgestumpfte Prismen oder unregelmässig sechsseitige Tafeln, welche an der Luft durch Wasserverlust ziemlich schnell undurchsichtig werden.

Sie lösen sich bei mittlerer Temperatur in ihrem 1,9 fachen Gewichte Wassers, auch Weingeist löst sie auf, und zwar um so mehr, je wasserreicher er ist. In Aether und Benzin sind sie unlöslich, ihre Dichte wurde (mittels Benzin) im Mittel zu 2,33 (12° C.) gefunden.

Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $\text{LiF}, \text{SiF}_2 \cdot 2\text{HO}$; bei 100°C . verlieren sie das Wasser nach und nach vollständig und werden mit Beibehaltung der Form, milchweiss, und lösen sich nun im Wasser viel langsamer auf, die Lösungen reagiren stark sauer.

Um zu sehen, ob eine Probe bei 100°C . getrockneten Kieselfluorlithiums völlig entwässert sei, ist es am einfachsten, einen Theil davon in einer etwa 6" langen und 3 Linien weiten, an dem einen Ende geschlossenen und vorher aufs sorgfältigste getrockneten Glasröhre zu erhitzen.

Das Salz entwickelte erhitzt, noch weit unter der Glühhitze, viel Kieselfluorgas, enthielt es noch Wasser, so setzten sich Tröpfchen von Kieselflussäure in den kälteren Theilen des Glasrohres ab; der zarte Hauch von Kieselerde, der sich auch bei dem vollkommen trockenen Salze vor der Probe findet, verdankt dem Feuchtigkeitsgehalte der im Glasrohre eingeschlossenen Luft seine Entstehung.

Um den Wassergehalt des krystallisirten Kieselfluorlithiums zu bestimmen, wählte ich eine Anzahl kleiner Krystalle, die sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung unter der Flüssigkeit am Boden des Platingefässes abgesetzt hatten.

Nach sorgfältigem Abtrocknen wurden 0,582 Grm. hiervon im Luftbade bei 100°C . bis zum constanten Gewichte getrocknet, sie verloren hierbei 0,110 Grm., woraus sich der Wassergehalt zu 18,89 p.C. berechnet.

Setzt man das Aequivalent des

$$\text{Li} = 7,0$$

$$\text{Si} = 14,00$$

so berechnet sich für die Formel $\text{LiF}, \text{SiF}_2 + 2\text{HO}$ ein Wassergehalt von 18,75 p.C., woraus sich ergibt, dass die Krystalle diese Zusammensetzung besitzen.

Zu demselben Wassergehalte führten mich Versuche, in denen die Menge des wasserfreien Kieselfluorlithiums acidimetrisch bestimmt wurde, ich fand z. B. auf diese Art den Wassergehalt einiger Krystalle im Gewichte von 0,190 Grm. zu 18,92 p.C., was mit der Zahl 18,89 beinahe völlig übereinstimmt.

Ich wählte zu diesen Bestimmungen absichtlich kleine

Krystalle, da ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, mit welcher Leichtigkeit das krystallisirte Salz etwas Wasser verliert. Selbst beim Pressen des zerriebenen Salzes zwischen Filtrirpapier verlieren sie leicht einige Procente Krystallwasser, ein Verlust, auf welchen schon das Undurchsichtigwerden deutet.

Als ich den Wassergehalt der beim langsamen Verdunsten einer Lösung über der Lampe zu Boden gefallenem Krystallkrusten bestimmte, fand ich ihn zu 5,88 p.C., es hatte demnach das Salz hierbei einen grossen Theil seines Krystallwassers eingebüsst.

Das specifische Gewicht des wasserfreien Kieselfluorlithiums habe ich (mittelst Benzin) im Mittel zu 2,88 (12° C.) bestimmt.

Es war mir von besonderem Interesse zu erfahren, ob sich das Kieselfluorlithium gleich dem Kieselfluor-Kalium und Natrium acidimetrisch genau bestimmen lasse. Da die starksaure Lösung des Kieselfluorlithiums von den ätzenden Alkalien mit Leichtigkeit zerlegt wird, und die Zersetzung durch die Formel ausgedrückt wird:

so sind auf je 1 Aeq. Kieselfluorlithium 2 Aeq. KO zur vollständigen Zerlegung nothwendig.

Wie bei den Lösungen des Kieselfluorkaliums und Natriums wendete ich auch hier kochend heisse Lösungen an, und setzte die Normalkalilauge so lange vorsichtig zu, bis eben eine alkalische Reaction eintrat; auch hier ist um die Enderscheinung recht deutlich zu haben, auf eine gehörige Verdünnung Rücksicht zu nehmen.

Hierbei kommt das Aequivalent des Siliciums insofern in Betracht, als die Angaben desselben beträchtlich differiren.

Nimmt man es mit Berzelius zu 14,81, so würde sich der Factor für 1 C.C. Normalkalilauge, um mittelst derselben das Kieselfluorlithium (wasserfrei) zu bestimmen, zu 0,039405 berechnen; nimmt man $\text{Si} = 14$ wie es sich aus den Versuchen von Dumas und Schiel ergibt, so ist der Factor 0,039.

Wiewohl ich das Aequivalent des Si bei meinen früheren Versuchen der acidimetrischen Bestimmung der genann-

ten Kieselfluormetalle zu 14,81 angenommen habe, so gebe ich jetzt der Zahl 14,00 um so mehr den Vorzug, da dieselbe, wie ich nunmehr finde, zu den Resultaten besser stimmt.

Ich habe mich davon in einer Versuchsreihe mit Kieselfluornatrium überzeugt, welches ich mit Berücksichtigung des Umstandes, dass die meisten käuflichen Natronsalze kleine Kalimengen enthalten, ferner dass (wie ich neuestens gefunden) die Kieselfluormetalle in concentrirten Alkalisalzlösungen sehr schwer löslich sind, auf folgende Art frei von Kieselfluorkalium erhielt.

Die Auflösung des Natronsalzes wurde zuerst mit so viel Kieselflussäure versetzt, dass eine deutliche Fällung eintrat.

Nach gutem Umschütteln liess ich die Fällung sich gut absetzen, filtrirte und fällte die nun kalifreie Lösung mit Kieselflussäure.

Das erhaltene Kieselfluornatrium wurde durch Decantation ausgewaschen und schliesslich in Platinschalen aus kochender Lösung umkrystallisirt. Die zum Titriren verwendete Kalilösung, etwas schwächer als normal, wurde mittelst des entsprechenden Factors auf normal berechnet.

Ich erhielt bei Anwendung wasserfreien Kieselfluorlithiums folgende Resultate.

Genommen (LiFl, SiFl ₂).	Gebraucht Nor- malkalilauge.	Erhalten.
0,006 Grm.	0,15 C.C.	0,00585 Grm.
0,011 "	0,3 "	0,0117 "
0,021 "	0,55 "	0,02145 "
0,050 "	1,275 "	0,049725 "
0,137 "	3,525 "	0,13747 "
0,558 "	14,3 "	0,5577 "
1,000 "	25,65 "	1,00035 "

Wie bereits erwähnt worden, habe ich an wasserhaltigem Kieselfluorlithium ähnliche Versuche angestellt; die gefundene Menge des wasserfreien Salzes stimmte mit dem Trocknungsversuche sehr gut überein.

Es lässt sich demnach das Kieselfluorlithium eben so wie das Kieselfluorkalium und Natrium mit gutem Erfolge

titriren, wovon man bei Löslichkeitsbestimmungen etc. Gebrauch machen kann.

Die Löslichkeit des Kieselfluorlithiums in Wasser und Weingeist ist für die Analyse von Wichtigkeit, da sich dieses Verhalten wahrscheinlich wird anwenden lassen, um das Lithion von dem Kali und Natron zu trennen, weil deren Kieselfluorverbindungen in Wasser schwer, in Weingeist unlöslich sind.

Derartige Versuche gedenke ich nächstens vorzunehmen, bei welcher Gelegenheit ich auch manche in dieser gedrängten Abhandlung wahrnehmbare Lücken zu ergänzen hoffe.

LXX.

Untersuchungen über die Zuckerrübenpflanze *).

Von

Dr. Robert Hoffmann in Prag.

I. Untersuchung der Zuckerrübenpflanze in drei Vegetationsperioden.

Zweck der nachfolgenden Untersuchung war, die Veränderungen kennen zu lernen, welche die Rübenpflanze im Verlauf ihrer Vegetation erleidet.

Es wurde jedes Mal bestimmt bei den Blättern und Wurzeln: Wassergehalt, Trockensubstanz, Aschengehalt, stickstoffhaltige Stoffe, Zellstoff, Zucker und absolutes Gewicht der Rüben. Am 31. October wurde eine Aschenanalyse der Rüben und Rübenblätter unternommen. Die Rüben wurden in den angegebenen Perioden einem Felde in Libesnitz (unweit Prag) entnommen. Der Boden des

---

*) Theilweise sind diese Untersuchungen schon in anderen Journalen veröffentlicht worden.