Über Lithiumamalgame.

Von

G. J. ŻUKOWSKY.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Die Legierungen der Alkalimetalle mit Quecksilber waren Gegenstand vielfacher Untersuchungen, und zwar sind die Natrium-, Kalium- und Cäsiumamalgame am eingehendsten studiert worden. Die Lithiumamalgame dagegen wurden bis jetzt fast gar nicht behandelt, und die geringe Anzahl der Arbeiten, die sich mit diesem binären Systeme beschäftigten, haben eher einen präparativen Charakter als dafs sie ein systematisches Studium bedeuteten.

KERP, BÖTGER, WINTER und IGENA² machten beim Studium der Amalgame der Alkali- und Erdalkalimetalle den Versuch, ein Lithiumamalgam zu gewinnen; es gelang ihnen jedoch nur eine einzige Verbindung zu isolieren, welcher sie die Zusammensetzung LiHg_5 zuschrieben.

Ferner geben GUNTZ und FÉRÉE³ die Existenz derselben Verbindung LiHg_5 an.

Etwas ausführlicher ist dieses Metallpaar von MEY⁴ untersucht worden, welcher auf Grund der Änderungen der spezifischen Volumina der Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung zu dem Schluß gelangte, dafs vier bestimmte Verbindungen: LiHg_5 , LiHg_3 , LiHg und Li_3Hg existieren.

Alle diese Arbeiten charakterisieren dieses System nicht ausreichend; daher erschien es von Interesse auf die gegenseitigen Beziehungen zwischen Lithium und Quecksilber näher einzugehen.

Bei der Betrachtung der Schmelzdiagramme der binären Systeme aus Quecksilber und den anderen Alkalimetallen ist besonders der Umstand bemerkenswert, dafs alle diese Systeme die Fähigkeit

¹ Aus den *Ber. d. Polytechn. Institut St. Petersburg*. **14** (1910), 655 ins Deutsche übertragen von I. PINSKER Berlin.

² KERP, BÖTGER, WINTER und IGENA, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 16.

³ GUNTZ und FÉRÉE, *Bull. Soc. Chim.* **15** (1896), 834.

⁴ MEY, *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 119.

besitzen, ein Maximum der Schmelztemperatur zu bilden, das bedeutend höher liegt als die Schmelztemperaturen der Komponenten und stets derselben Zusammensetzung RHg_2 — wo $R = Na, K, Cs$ — entspricht. So ist beim Systeme $Na + Hg$ von KURNAKOW¹ und später von SCHÜLLER² die Verbindung $NaHg_2$ ermittelt worden, welche bei 360° schmilzt. Beim Systeme $K + Hg$ fanden ferner KURNAKOW und nachher JÄNECKE³ die Verbindung KHg_2 , deren Schmelzpunkt bei 279° liegt; beim Systeme $Cs + Hg$ endlich erhielten KURNAKOW und ŽUKOWSKY⁴ die Verbindung $CsHg_2$ mit dem Schmelzpunkt 208.2° .

Die erwähnten Arbeiten ergaben noch, daß Natrium, Kalium und Cäsium eine erhebliche Anzahl bestimmter Verbindungen mit Quecksilber zu bilden vermögen; diese Verbindungen sind, auch ihrer Zusammensetzung nach, einander sehr ähnlich.

Indessen wird in keiner Arbeit, die sich auf das System $Li + Hg$ bezieht, auf die Existenz einer Verbindung $LiHg_2$ hingewiesen; ebenso ist die Anzahl der Verbindungen, welche Lithium mit Quecksilber bildet, selbst nach der ausführlichsten Abhandlung von MEY, verhältnismäßig gering. Lithium steht in manchen Beziehungen, wie z. B. in der Löslichkeit einiger Salze, etwas abseits von den anderen Metallen der Alkaligruppe und ähnelt mehr dem Magnesium. Es war also von Interesse zu untersuchen, ob Lithium diese Eigenschaften auch als Metall behält.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der thermischen Analyse angewandt und als Mefßapparat diente das Registrierpyrometer von KURNAKOW.⁵

Für die Temperaturen unterhalb 100° wurde das Thermoelement Kupfer-Konstantan angewandt. Bei diesem Element entsprach im Temperaturintervalle von $+100^\circ$ bis -80° 1 mm der Galvanometerskala 0.6° .

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Legierungen dienten die reinsten Lithium- und Quecksilberpräparate von KAHLBAUM.

¹ N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31** (1899), 927; *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 439.

² SCHÜLLER, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 385.

³ JÄNECKE, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1907), 245.

⁴ N. KURNAKOW und G. ŽUKOWSKY, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **6** (1906), 221; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **37** (1905), 998; *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 416.

⁵ N. KURNAKOW, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **1** (1904), 183; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1904), 841; *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 184.

Die Analyse ergab die vollständige Abwesenheit von Schwermetallen und von Kalium im Lithium. Die spektroskopische Untersuchung zeigte Spuren von Natrium.

Da bei der Bildung von Lithium-Quecksilberamalgame eine erhebliche Wärmeentwicklung stattfindet, so konnten weder Glas- noch Porzellengefäße benutzt werden, weil hierbei die Kieselsäure der Gefäße mit Lithium in Reaktion tritt.

Aus demselben Grunde konnte kein Glas- oder Porzellanrohr als Hülle für das Thermoelement verwendet werden, denn die Hülle, und auch das Thermoelement wurden von der Schmelze, namentlich der lithiumreichen, vollständig zerstört.

Ich bediente mich daher eines Eisengefäßes von 5 cm Höhe, 2,5 cm innerem Durchmesser und 5 mm Wandstärke. Eisen wird durch Lithium selbst bei Rotglut fast nicht verändert.

Das Gefäß ließ sich mittels eines besonderen Deckels, der auf Bolzen befestigt war, hermetisch verschließen. Bei Kontrollversuchen, durch Bestimmung des Schmelzpunktes des Bleis, ergaben sich sowohl in Eisen- wie auch in Porzellanhüllen identische Resultate.

Da sowohl die Zugabe von Quecksilber zu geschmolzenem Lithium wie auch die Zugabe von geschmolzenem Lithium zu Quecksilber starkes Spritzen zur Folge hatte, wodurch Verluste entstanden, und da ferner das Lithium hierbei oxydiert werden konnte, so wurde bei der Herstellung der Legierung in folgender Weise verfahren: Das aus Benzin herausgenommene, von der Kruste gereinigte Lithium wurde mit Filtrierpapier getrocknet und möglichst schnell in das Gefäß, in dem sich bereits etwas Quecksilber befand, hineingebracht und zwar so viel, daß es das Gefäß füllte, wozu etwa 12 g Lithium erforderlich waren. Darauf wurde das Gefäß hermetisch verschlossen und dann erhitzt. Nachdem das Lithium geschmolzen und mit dem Quecksilber in Reaktion getreten war, was aus dem Erglühen des Gefäßes zu erkennen war, wurde das letztere nach dem Erkalten geöffnet. Nach Bedarf wurde mitunter zu der geschmolzenen Masse eine gewisse Menge eines quecksilberreicheren Amalgams hinzugesetzt.

Unter solchen Bedingungen verlief die Reaktion ganz ruhig. Bei Anwendung flüssigen Paraffins (spez. Gew. 0.91) als Deckschicht schwimmen die Lithium-Quecksilberamalgame selbst bei einem Gehalte von 2 Atomprozent Quecksilber nicht auf der Oberfläche.

Um das Lithium vor Oxydation zu bewahren, war die An-

Tabelle 1.

Nr. d. Ver- suchs	Atom- % Hg	Atom- % Li	Kristallisationstemperatur in °			Anmerkung
			Beginn	Umwand- lungspunkt	Eutek- tikum	
1	—	100	179	—	—	Punkt <i>A</i>
2	2.4	97.6	—	—	162	Eutektikum <i>B</i>
3	4.6	95.4	207	166	162	
4	6.7	93.3	226	166	162	
5	7.3	92.7	232	166	162	
6	8.8	91.2	250	166	162	
7	9.3	90.7	253	166	162	
8	10.0	90.0	260	166	162	
9	12.7	87.3	265	166	162	
10	13.7	86.3	270	166	162	
11	14.0	86.0	272	166	162	
12	16.4	83.6	275	166	162	Umwandlgsp. <i>C</i>
13	18.0	82.0	315	166	162	
14	21.2	78.8	348	166	162	
15	21.9	78.1	355	166	162	
16	23.1	76.9	364	166	162	
17	23.4	76.4	369	166	162	
18	24.8	75.2	376	166	162	
19	24.9	75.1	379	—	—	Punkt <i>D</i>
20	25.6	74.4	379	—	—	
21	26.2	73.8	379	—	—	
22	27.3	72.7	374	—	—	
23	28.0	72.0	379	—	—	
24	28.2	71.8	379	—	—	
25	28.5	71.5	379	—	—	
26	29.9	70.1	379	—	—	
27	30.9	69.1	379	—	—	
28	31.1	68.9	379	—	—	
29	34.7	65.3	406	379	—	Punkt <i>E</i>
30	36.9	63.1	440	379	—	Punkt <i>S</i>
31	37.8	62.2	453	379	—	
32	38.2	61.8	464	379	—	
33	38.8	61.2	478	379	—	
34	39.5	60.5	490	379	—	
35	39.9	60.1	496	379	—	
36	42.3	57.7	534	—	—	
37	45.0	55.0	564	—	—	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr. d. Ver- suchs	Atom- $\frac{o}{i}_o$ H $\frac{o}{i}_o$	Atom- $\frac{o}{i}_o$ Li $\frac{o}{i}_o$	Kristallisationstemperatur in °			Anmerkung
			Beginn	Umwand- lungspunkt	Eutek- tikum	
38	45.6	54.4	568	—	—	
39	47.1	52.9	580	—	—	
40	47.4	52.6	579.5	—	—	
41	48.3	51.7	578.7	—	—	
42	49.2	50.8	578.7	—	—	
43	49.4	50.6	595	—	—	
44	49.7	50.3	597	—	—	
45	49.9	50.1	600.3	—	—	
46	50.0	50.0	600.5	—	—	Distekt. Pkt. <i>F</i>
47	50.4	42.6	599	—	—	
48	50.5	49.5	597	—	—	
49	50.6	49.4	593	—	—	
50	51.0	49.0	593	—	—	
51	51.6	48.4	584	—	—	
52	51.7	48.3	585	—	—	
53	52.4	47.6	580	—	—	
54	61.8	38.2	476	338	—	
55	63.5	36.5	448	338	—	
56	64.6	35.4	415	338	—	
57	67.0	33.0	397	338	240	
58	67.8	32.2	378	340	240	
59	68.8	31.2	358	338	240	
60	69.1	30.9	360	338	240	
61	69.9	30.1	338	240	—	Umwandlgp. <i>G</i>
62	70.6	29.4	338	240	—	
63	71.0	29.0	332	240	—	
64	72.5	27.5	325	240	—	
65	72.9	27.1	320	240	—	
66	74.6	25.4	305	240	—	
67	76.4	23.6	298	240	—42	Eutektikum
68	78.4	21.6	276	232	—	
69	78.7	21.3	270	232	—	
70	79.5	20.5	261	232	—	
71	80.1	19.9	256	232	—	
72	80.2	19.8	249	232	—	
73	80.6	19.4	247	232	—	
74	80.7	19.3	246	232	—	
75	80.9	19.1	242	232	—	
76	81.3	18.7	238	232	—	
77	81.6	18.4	234	232	—	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr. d. Ver- suchs	Atom- % Hg	Atom- % Li	Kristallisationstemperatur in °			Anmerkung
			Beginn	Umwand- lungspunkt	Eutek- tikum	
78	82.4	17.6	232	—	— 42	Umwandlgp. <i>H</i>
79	82.8	17.2	229	—	—	
80	83.6	16.4	228	—	—	
81	85.8	14.2	216	—	— 42	
82	86.9	13.1	203	—	— 42	
83	88.8	11.2	184	—	— 42	
84	89.3	10.7	173	—	—	
85	90.9	9.1	160	—	—	
86	92.3	7.7	140	—	—	
87	92.5	7.5	132	—	—	
88	92.8	7.2	128	—	— 41.5	
89	94.2	5.8	110	—	— 41.5	
90	97.5	2.5	11	—	— 42	
91	99.03	0.97	— 30	—	— 42	Eutektikum <i>K</i>
92	100.00	—	— 39.6	—	—	Punkt <i>L</i>

wendung des Schmelzens in Wasserstoffatmosphäre nicht ratsam, weil man zu befürchten hatte, daß bei den hohen Schmelztemperaturen mancher Lithium-Quecksilberverbindungen die Bildung des stabilen Lithium-Wasserstoffs, — worauf bereits GUNTZ¹ hingewiesen hat —, erfolgen könnte. Es wurde daher als Schutzschicht das eutektische Gemisch: 40.47 Atomprozent KCl + 59.93 Atomprozent LiCl verwendet, dessen Schmelzpunkt nach den Angaben von ŽEMČUŽNY und RAMBACH² bei 352° (nach GUNTZ 350°) liegt.

In den Fällen, bei denen die dem Erstarren des Metallgemisches entsprechenden Haltepunkte sehr nahe dieser Temperatur lagen, diente als Schutzschicht das eutektische Gemisch von 44.75 Atomprozent RbCl + 55.25 Atomprozent LiCl, welches bei 312° schmilzt.

Im Hinblick auf die Angabe von GUNTZ,¹ daß metallisches Lithium sich unter Bildung von Subchlorid in Chlorlithium lösen kann, wurde die Schutzschicht nach dem Gebrauche mehrmals analysiert; die Analyse ergab stets die Abwesenheit von überschüssigem

¹ GUNTZ, *Compt. rend.* 123 (1895), 124. 244.

² S. ŽEMČUŽNY und RAMBACH, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 12 (1909), 340; *Z. anorg. Chem.* 65 (1910), 403.

Lithium. Hieraus war zu schließen, daß auch keine Oxydation des metallischen Lithium stattgefunden hatte, denn, hätte sich ein Oxyd gebildet, so wäre es in die Schutzschicht übergegangen.

Bei den niedrigschmelzenden Amalgamen diene als Schutzschicht flüssiges Paraffin.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und die graphische Darstellung der Änderungen der Schmelzpunkte des

Fig. 1.

Systems $\text{Li} + \text{Hg}$ als Funktion der Zusammensetzung ist im Diagramme Fig. 1 wiedergegeben.

Das Diagramm ist so konstruiert, daß auf der Abszissenachse die Atomprocente Quecksilber, auf der Ordinatenachse die Schmelzpunkte aufgetragen sind.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, besteht das Diagramm $ABCDEF G H K L$ aus einer Reihe von Ästen, die auf das Vorliegen einer ebensolchen Anzahl fester Phasen deuten. Die Bedingungen, unter denen die letzteren sich abscheiden, sind durch die folgenden besonderen Punkte charakterisiert.

Seiner allgemeinen Form nach unterscheidet sich das vorstehende Diagramm bedeutend von den entsprechenden Schmelz-

Tabelle 2.

Besondere Punkte	Atomprocente		Temperatur in °
	Hg	Li	
Eutektischer Punkt <i>B</i>	2.4	97.6	162
Umwandlungspunkt <i>C</i>	16.4	83.6	275
„ <i>E</i>	34.7	65.3	406
Dystektischer Punkt <i>F</i>	50.0	50.0	600.5
Umwandlungspunkt <i>G</i>	69.9	30.1	338
„ <i>H</i>	82.4	17.6	232
Eutektischer Punkt <i>K</i>	99.0—100	0—1	—42

kurven der Systeme Na + Hg, K + Hg, Cs + Hg. Während das Maximum der Schmelztemperaturen dieser Systeme der Zusammensetzung RHg_2 — wo R = Na, K, Cs — entspricht, liegt das Maximum des Systems Li + Hg bei 50 Atomprozenten Hg, was der Zusammensetzung $LiHg$ entspricht.

Bei näherer Betrachtung des vorliegenden Diagramms sehen wir, daß die Schmelzkurve, beginnend von reinem Lithium, dessen Schmelzpunkt zu 179° ermittelt worden ist, durch Zusatz von 2.4 Atomprozent Quecksilber bis auf 162° herabgeht. Dieser Teil entspricht der Ausscheidung festen Lithiums in reinem Zustande und wird durch den Zweig *AB* dargestellt. Die dem Punkte *B* entsprechende Zusammensetzung stellt das eutektische Gemisch dar; es enthält 2.4 Atomprocente Quecksilber. Von diesem Punkte ab steigt die Schmelztemperatur und der Zweig *BC* stellt die Ausscheidung der Krystalle der Verbindung Li_3Hg dar, auf deren Existenz die eutektischen Haltepunkte bei 162° hinweisen, die sich bei den Schmelzen bis zu 24.8 Atomprozent Quecksilber verfolgen lassen. Außer diesen Haltepunkten weisen die Abkühlungskurven der Schmelzen im Intervalle von 2.4 bis zu 24.8 Atomprozent Quecksilber noch einen Haltepunkt bei 166° auf; diese zuerst kaum bemerkbaren Haltepunkte werden immer ausgedehnter und erreichen bei 24.8 Atomprozent Quecksilber ein Maximum; das letztere deutet wahrscheinlich auf das Vorhandensein einer polymorphen Modifikation der Verbindung Li_3Hg hin. Bei dem 16.4 Atomprozent Quecksilber entsprechenden Punkte *C* der Schmelzkurve liegt ein Knick, was wohl darauf hinweist, daß bei weiterer Zugabe von Quecksilber sich eine neue Verbindung bildet, die unter Zersetzung schmilzt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung liefs sich nicht genau feststellen. Die Schmelzkurve steigt beim Zusatz von Quecksilber

aufwärts bis zu 25 Atomprozent Quecksilber (Punkt *D*), und dann treten bei konstanter Temperatur von 379° Haltepunkte auf, die sich bis zu 39.9 Atomprozent Quecksilber verfolgen lassen. Die Vermutung der Existenz einer Verbindung Li_3Hg_2 wird jedoch durch den weiteren Verlauf des Zweiges *CD* nicht bestätigt; der letztere nämlich verläuft nicht in der Richtung *DE*, wie es danach zu erwarten wäre, sondern erfährt im Punkte *D* einen Knick und nimmt nachher die Richtung der Geraden *DNS* an. Es ist möglich, daß die Krystallisationswärme der primären Krystalle dieser Verbindung so unerheblich ist, daß sie vom Pyrometer nicht angezeigt wird. Die Länge (Dauer) der Haltepunkte nimmt zuerst von 25 bis zu 33 Atomprozent Quecksilber zu und dann bis 39.9 Atomprozent allmählich ab. Ein Zerfall in zwei Schichten wird hierbei nicht beobachtet. Es lassen sich somit aus der Betrachtung dieses Teiles der Kurve keine bestimmten Schlüsse auf die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Phasen ziehen.

Bei etwa 33 Atomprozent Quecksilber steigt die Schmelzkurve steil aufwärts und erreicht den dystektischen Punkt *F* bei 600.5° bei einem Gehalte von 50.0 Atomprozent Quecksilber, was der stöchiometrischen Formel LiHg entspricht.

Bei weiterem Zusatz von Quecksilber fällt die Kurve. Es gelang hierbei unter gewissen Bedingungen Legierungen mit einem Gehalte bis zu 52.4 Atomprozent Quecksilber zu gewinnen. Von dieser Zusammensetzung ab bis zu 61.8 Atomprozent Hg wurden keine Legierungen des Lithiums mit Quecksilber erhalten, weil nämlich bei der hohen Schmelztemperatur der Verbindung LiHg die quecksilberreicheren Legierungen in LiHg und Quecksilber zerfallen. Letzteres destilliert über und es bleibt eine Legierung, die ihrer Zusammensetzung nach derselben Verbindung LiHg entspricht. Später jedoch gelang es bei den kalorimetrischen Bestimmungen auch in diesem Gebiete Legierungen zu erhalten, man muß nur beim Zusatz der quecksilberreicheren Legierung zu der Verbindung LiHg das Gefäß hermetisch verschließen, dann erfolgt das Zusammenschmelzen unter dem Drucke der Quecksilberdämpfe.

Da durch die gewonnenen Ergebnisse der Charakter der Kurve in diesem Gebiete vollständig gekennzeichnet ist, so wurden keine Versuche an den Gemischen von 52.4—61.8 Atomprozent Quecksilber angestellt. Bei ihrem weiteren Verlauf fällt die Kurve immerfort bis zum Punkte *G*, der 338° und einem Quecksilbergehalt von 61.8 Atomprozent entspricht. Die unteren Haltepunkte bei 338°

ließen sich erst von 61.8 Atomprozent Quecksilber ab beobachten. Aus der Tatsache, daß die unteren Haltepunkte links vom Maximum verschwinden, kann gefolgert werden, daß die Verbindung LiHg im Gebiete von 39.9—61.8 Atomprozent Hg feste Lösungen sowohl mit Lithium wie auch mit Quecksilber zu bilden vermag.

Der Umwandlungspunkt G deutet auf die Bildung einer neuen festen Phase hin, deren Zusammensetzung sich aus den unteren Haltepunkten bei 232° , die man von 67 Atomprozent Quecksilber ab verfolgen kann, zu LiHg_2 ergibt. Der Ast GH entspricht der Krystallisation dieser Verbindung.

Im Punkt H , der 82.4 Atomprozent Quecksilber entspricht, läßt sich ein Knick beobachten und der Zweig HG stellt die Krystallisationstemperatur einer neuen Verbindung dar, der die Zusammensetzung LiHg_3 zuzuschreiben ist, weil die unteren eutektischen Haltepunkte bei -42° sich von einem Gehalte von 76.4 Atomprozent Quecksilber an verfolgen lassen.

Die Kurve HK weist keine Knickpunkte auf, was auf das Fehlen irgendwelcher anderer Verbindungen des Lithiums mit Quecksilber hinweist; dieses widerspricht den Angaben anderer Forscher über die Existenz einer Verbindung LiHg_5 .

Der eutektische Punkt K liegt zwischen 99.03 Atomprozent Quecksilber und reinem Quecksilber, und der Zweig KL entspricht der Abscheidung des reinen Quecksilbers.

Es erweist sich somit als der am meisten charakteristische Teil des Diagrammes der Zweig EFG , der ein Temperaturmaximum F besitzt; letzteres beweist unzweifelhaft die Existenz einer Verbindung LiHg , die ohne Zersetzung bei 600.5° schmilzt; diese Temperatur ist also bedeutend höher als die Schmelztemperatur der Komponenten dieses Systemes. Eine derartige Schmelzpunktserhöhung läßt sich, wie bekannt, unter den Gemischen der Alkalimetalle nur bei Na_3Bi , (Schmelzpunkt 775° ,¹ bei Na_3Sb 856° ² und bei K_3Bi mit dem Schmelzpunkte 671° ³) beobachten. Im übrigen ist dies beim Lithium nicht der einzige Fall: viele seiner Verbindungen mit anderen Elementen sind sehr schwer schmelzbar. So schmilzt, nach Angaben von GUNTZ,⁴ die Verbindung LiH bei 680° , ferner schmilzt die von

¹ KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31** (1899), 927; *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 439. — MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 187.

² MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 192.

³ SMITH, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 125.

⁴ GUNTZ, *Compt. rend.* **122** (1895), 244; **123** (1896), 694.

OUVRARD¹ und GUNTZ² erhaltene Verbindung Li_3N noch nicht einmal bei Rotglut; das von LEBEAU³ dargestellte Li_3Sb schmilzt erst oberhalb 950° und endlich fanden TAMMANN und MASING⁴ den Schmelzpunkt von Li_4Sn bei 680° .

Die Verbindung LiHg scheidet sich in würfelförmigen Kristallen ab und unterscheidet sich von den anderen Verbindungen des Lithiums mit Quecksilber, die eine nadelartige Struktur aufweisen. Die Härte dieser Verbindung ist bedeutend höher als die der Komponenten und beträgt 2—3 nach der Skala von MOHS.

Außer LiHg weisen die Äste BC , CDE , GH und HK auf noch vier Verbindungen hin, die unter Zersetzung schmelzen; so entspricht der Zweig BC der Verbindung Li_3Hg , der Zweig CDE Li_nHg_2 , wo $n = 3$ oder 4 ; ferner entspricht der Zweig GH der Verbindung LiHg_2 und der Zweig HK endlich LiHg_3 .

Die Verbindungen Li_3Hg , LiHg und LiHg_3 stimmen mit den Angaben von MEY vollkommen überein; die Verbindung LiHg_2 ist von ihm nicht angegeben worden. Um die Existenz dieser Verbindung zu bestätigen, wurden die Messungen der Bildungswärme von Gemischen mit einem Gehalt von 50—75 Atomprozent Quecksilber vorgenommen.

Kalorimetrische Beobachtungen.

Die Bestimmung der Bildungswärme der $\text{Li} + \text{Hg}$ -Gemische wurde nach der von BERTHELOT⁵ beim Studium der Bildungswärme von Natrium- und Kaliumamalgamen angewandten Methode ausgeführt.

Diese Methode besteht darin, daß man den bei der Reaktion des betreffenden Gemisches + Säure gewonnenen kalorischen Effekt mit dem bei der Reaktion des reinen Alkalimetalls + Säure erhaltenen vergleicht.

Als Säure diente hierfür Schwefelsäure von konstanter Konzentration, und zwar 1 Mol. H_2SO_4 auf 626.4 Mol. Wasser. Die Wärmekapazität dieser Säure wurde, gemäß den Angaben von BIRON⁶ zu

¹ OUVRARD, *Compt. rend.* **114** (1892), 120.

² GUNTZ, *Compt. rend.* **123** (1895), 998.

³ LEBEAU, *Compt. rend.* **134** (1902), 231.

⁴ MASING und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 192.

⁵ BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.* [5] **18** (1879), 433, 442.

E. BIRON, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **1899**, 171.

0.990 angenommen: Die angewandte Menge H_2SO_4 betrug bei allen Versuchen 501.4 g und der Wasserwert 496.39 cal.

Die Messungen wurden in einem geschlossenen Platinkalorimeter ausgeführt, dessen Gesamtwasserwert einschliesslich des Rührers und des eingetauchten Teiles des Thermometers 8.245 cal. betrug.

Das vorher präparierte Gemisch wurde beim Erstarren sorgfältig durchgerührt. Von diesem Amalgam wurde mittels eisernen Löffels eine gewisse Menge herausgenommen, in Benzin abgekühlt, von der anhaftenden Kruste gereinigt, mehrmals mit Benzin gewaschen und möglichst rasch in ein besonderes Glasgefäß (siehe Fig. 2) hineingebracht. Die Spuren von Benzin wurden durch einen Strom reinen trockenen Wasserstoffs verjagt; alsdann wurden auf die engen Röhrchen geschliffene Kappen aufgesetzt und das Gefäß gewogen. Das Gewicht des Amalgams ergibt sich aus der Differenz. Bei Benutzung eines solchen Apparates ist eine Oxydation des Alkalimetalles ausgeschlossen. Zur Kontrolle wurde die Kalorimeter-Flüssigkeit nach dem Versuche titriert und das Quecksilber gewogen. Während des Versuches wurde das Gläschen rasch geöffnet und das Amalgam ins Kalorimeter hineingeworfen.

Fig. 2.

Die Versuchstemperatur war $18-19^\circ$. Bei der Berechnung mußte eine Korrektur für die Schmelzwärme des Quecksilbers gemacht werden, die, nach PERSON,¹ 28.2 cal. auf 1 g Quecksilber beträgt. Außerdem mußte noch der Wärmeverlust, der durch infolge des entwickelten Wasserstoffs verdampfendes Wasser verursacht wird, in Rechnung gezogen werden. Diese Wärme beträgt nach THOMSEN² 114 cal. auf 1 g Wasserstoff.

Eine Korrektur für die Lösungswärme des gebildeten Li_2SO_4 war nicht erforderlich. Nach THOMSEN beträgt dieselbe beim Lösen von 1 Mol Li_2SO_4 in 600 Mol Wasser 6050 cal. Da die Verdünnung bei unseren Versuchen bedeutend größer war, so kann die Lösungswärme als proportional dem Betrag an metallischem Li gesetzt werden. Die Bildungswärme von $\text{LiOH}\cdot\text{aq}$ wurde in einem Vorversuch bestimmt, und zwar ergab sie sich zu 52.7 cal. (Mittelwert von 3 Bestimmungen). Diese Zahl kommt der von GUNTZ³ — 53.2 —

¹ PERSON, *Pogg. Ann.* **73** (1848), 471.

² THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen* III, S. 225.

³ THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen* III. S. 199. 227.

ziemlich nahe und ist bedeutend größer als die von THOMSEN¹ ermittelte, nämlich 49.1. Diese Abweichung läßt sich wohl darauf zurückführen, daß das Lithium von THOMSEN unrein war.²

Ferner wurde die Bildungswärme der Reaktion $\text{Li} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}$ gemessen; die dabei erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 3 zusammengestellt; der Mittelwert dieser Zahlen, 9635.3 cal. auf 1 g Li, ist den weiteren Rechnungen zugrunde gelegt. Die Bildungswärme eines Grammols. Li_2SO_4 beträgt demnach $9635.3 \times 13.88 = 133.7$ cal.

Die Messungsergebnisse der Gemische sind in der Tabelle 3 und Fig. 3 (Kurve 1) wiedergegeben. Die Zahlen sind auf je 1 g des Gemisches bezogen.

Tabelle 3.

Nr. des Versuchs	Atom-% Hg	Atom-% Li	Gewicht d. Li	Gewicht der Legierung	Gesamtzahl der entw. Kalorien	Korrekt. f. die Schmelzwärme	Korrekt. f. das verdampfte Wasser	Korrig. Gesamtzahl der entw. Kalorien	Anzahl d. Kalorien entwickelt von 1 g der Legierung	Anzahl d. Kalorien entw. von 1 g Li	Bildungswärme von 1 g der Leg. in Kalorien
1	—	100.0	0.1288	—	1232.3	—	+ 2	1234.3	—	—	9573.5
2	—	100.0	0.1320	—	1278.1	—	+ 2.1	1280.2	—	—	9697.0
3	50.67	49.33	0.1244	3.7657	824.5	+ 10.3	+ 2	836.8	318.0	222.2	96.8
4	50.85	49.15	0.1488	4.5348	985.0	+ 12.4	+ 2.4	999.8	316.2	220.4	95.8
5	61.63	38.37	0.1543	7.2164	927.5	+ 19.9	+ 2.5	949.9	206.0	131.6	74.4
6	65.38	34.62	0.1275	6.9908	795	+ 19.3	+ 2	816.3	175.7	116.8	58.9
7	68.49	31.51	0.1291	8.1264	774	+ 22.6	+ 2.1	798.3	153.1	98.3	54.8
8	74.29	25.71	0.0976	8.1379	567.7	+ 22.7	+ 1.6	592.0	115.6	72.7	42.9

Auf der Abszissenachse des Diagrammes sind die Atomprocente Quecksilber, auf der Ordinatenachse die Bildungswärmen, ausgedrückt in kleinen Kolonien auf je 1 g des Gemisches, aufgetragen.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, besteht die Kurve aus zwei Zweigen *AB* und *BC*. Der Zweig *AB* entspricht der Verbindung LiHg , der Zweig *BC* der Verbindung LiHg_2 , was aus dem Vorhandensein eines Knickes *B* bei 66 Atomprozent Quecksilber hervorgeht.

¹ GUNTZ, *Compt. rend.* 123 (1896), 695. Siehe auch DE FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.* [8] 9 (1906), 141. 235.

² Nach den Analysen von OUVARD (l. c.) war die Zusammensetzung des reinsten Lithiumpräparates in damaliger Zeit folgende:

Li	81.71 %
N	4.46 „
Andere Beimengungen . . .	13.83 „

Zum Vergleich sind hier (Tabelle 4) die von BERTHELOT bei den Natrium- und Kaliumamalgamen erhaltenen Werte angeführt; letztere sind auf das 1 g-Gewicht des Amalgams umgerechnet.

Wie ersichtlich, lassen die Knicke *G* und *H* (Fig. 3) der Kurve 2, die der Bildungswärme der Natriumamalgame entspricht, auf die

Fig. 3.

Existenz zweier Verbindungen NaHg_2 und NaHg_4 schließen, was auch durch die von KURNAKOW und später von SCHÜLLER erhaltenen Schmelzdiagramme bestätigt worden ist.

Ebenso kann aus dem horizontalen Verlauf des Zweiges *KC* und aus dem Knickpunkte *C* der den Kaliumamalgamen entsprechenden Kurve 3 (Fig. 3) die Existenz der Verbindungen KHg_2 und KHg_3 gefolgert werden, was ebenfalls durch die Schmelzdiagramme von KURNAKOW und JÄNECKE bestätigt wurde.

Demnach ist auch im vorliegenden Falle aus dem Vorhandensein von Knickepunkten auf der den Bildungswärmen von $\text{Li} + \text{Hg}$ entsprechenden Kurve auf die Ausscheidung einer neuen Phase zu schließen.

Tabelle 4.

Nr.	Atom-% Hg	Atom-% Na	Bildungswärme v. BERTHELOT auf auf 1 g-Atom Na in grossen Kal.	Bildungswärme angew. a. 1 g d. Leg. in kleinen Kalorien	Zusammen- setzung der Verbindung
1	52.7	47.3	12.1	49.2	NaHg ₂
2	56.6	43.4	12.7	44.7	
3	60.0	40.0	12.5	38.7	
4	64.3	35.7	15.3	39.9	
5	69.0	31.0	16.8	35.8	
6	73.7	26.3	18.7	32.0	
7	80.0	20.0	22.3	27.0	NaHg ₄
8	85.7	14.3	21.6	17.6	
		Atom-% K			
1	63.3	36.7	17.6	45.8	KHg ₂
2	70.6	29.4	23.0	44.3	
3	74.0	26.0	26.2	43.0	KHg ₃
4	81.3	18.7	29.8	32.7	
5	86.0	14.0	30.6	24.1	
6	88.9	11.1	32.3	19.1	
7	92.3	7.7	34.2	14.0	

Somit wird die Existenz der Verbindung LiHg₂ auch durch die kalorimetrischen Beobachtungen vollauf bestätigt.

Für die Existenz dieser Verbindung sprechen auch die Untersuchungen von TAMMANN und MASING¹ über das System Li + Cd, bei dem sich ebenfalls eine Verbindung LiCd₂ ergab.

Rechnet man die Bildungswärme von LiHg auf 1 Grammmol. Lithium um, so erhält man 20.2 cal., ein Wert, der sehr beträchtlich ist und der dem von NERNST² für die Verbindung HgO = 20.7 cal. sehr nahe kommt.

Auch die Verbindungen des Lithiums mit anderen Elementen bilden sich unter grosser Wärmeentwicklung; so beträgt die Bildungswärme von LiH 21.6 cal. und die von Li₃N 16.5 cal.³ auf 1 Grammol. Lithium.

Tabelle 5 ergibt einen Vergleich über die Fähigkeit des Lithiums einerseits und des Magnesiums andererseits mit den Schwermetallen der unpaaren Reihen der II. Gruppe des periodischen Systems Verbindungen zu bilden.

Aus ihr geht hervor, dafs sämtliche Alkalimetalle und auch

¹ l. c.

² NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 27.

³ GUNTZ, l. c.

Tabelle 5.

	Zn	Cd	Hg
Mg	MgZn ₂ ¹	MgCd ¹	MgHg, MgHg ₄ ²
Li	—	LiCd, LiCd ₂	Li ₃ Hg, LiHg, LiHg ₂ , LiHg ₃
Na	NaZn ₁₁ ³	NaCd ₂ , NaCd NaCd ₉ ? ⁴	Na ₃ Hg, Na ₅ Hg ₂ , Na ₅ Hg ₃ , NaMg, Na ₁₂ Hg ₁₃ , NaHg ₂ , NaHg ₄
K	KZn ₁₁ ⁵	KCd ₇ , KCd ₁₁ ⁵	KHg, KHg ₂ , KHg ₃ , KHg ₅ oder KHg ₆ , KHg ₁₀
Cs	—	—	Ca ₂ Hg? CsHg, CsHg ₂ , CsHg ₄ , CsHg ₆ , CsHg ₁₀

Magnesium mit Zn, Cd und Hg Verbindungen bilden, deren Anzahl mit steigendem Atomgewicht des Schwermetalls zunimmt. Quecksilber besitzt hiernach die größte Fähigkeit, verschiedenartige Verbindungen mit den Alkalimetallen zu bilden; und zwar ist die Anzahl dieser Verbindungen bei Lithium am geringsten, ebenso bei Magnesium; auch ist die Zusammensetzung der Lithiumamalgamen denen des Magnesiums sehr ähnlich.

Auf die Natur der Mg + Hg-Legierungen ist bis jetzt noch nicht näher eingegangen worden; indessen liegen einige Angaben über die Existenz einer Verbindung MgHg vor, der ein Schmelzpunktsmaximum zukommt. Ein Vergleich der Schmelzdiagramme der Systeme: Li + Cd, Li + Hg und Mg + Cd einerseits, bei denen die Verbindungen LiCd, LiHg und MgCd sich als die am meisten charakteristischen erweisen, mit dem Systeme Na + Cd andererseits, bei dem die Verbindung NaCd (siehe Tabelle 5) die charakteristische ist, läßt auf die Existenz der Verbindung MgHg a priori schließen.

Somit gelangt man zum Schluss, daß Lithium, auch im metallischen Zustande in manchen reinen Eigenschaften dem Magnesium mehr als den anderen Metallen der Alkaligruppe ähnelt.

¹ GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 72. 77.

² BACHMETJEV u. WZAROW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **25** (1893), 133. 214.

³ MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 196.

⁴ KURNAKOW und KUSNIETZOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31** (1899), 927; *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 439. — KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **38** (1906), 809; *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 173. — MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 180.

⁵ SMITH, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 114. 119.

St. Petersburg, Polytechn. Institut Kaiser Peters des Großen. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1911.