Über hochbasische Lithiumsalze schwacher anorganischer Säuren.

VON ARTHUR ROSENHEIM UND WERNER REGLIN.¹⁾

Das zwiespältige Verhalten der Lithiumsalze, die in ihren Eigenschaften teilweise den Alkalisalzen, teilweise aber den Erdalkalisalzen sich anschließen, ist wohlbekannt und vielfach untersucht. Während die Lithiumsalze meist starker Säuren, wie z. B. der Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, der Salpetersäure und Schwefelsäure den anderen Alkalisalzen entsprechend leichter löslich sind als diese und einen positiven Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzen, sind das Lithiumfluorid, das dreibasische Phosphat, das zweibasische Phosphit und viele andere entsprechend den Erdalkalisalzen wenig löslich und haben meist einen negativen Temperaturkoeffizienten. Es sind dies vielfach die Salze solcher Säuren, die wie die Fluorwasserstoffsäure und wohl auch die Phosphorsäure und phosphorige Säure²⁾ polymere oder zum mindesten assoziierte Moleküle auch in wäßrigen Lösungen bilden.

Die Untersuchung der höchstbasischen Lithiumsalze der Tellursäure, der Antimonsäure und Perjodsäure³⁾ scheinen diesen Zusammenhang zu bestätigen und zeigen, daß diese kristallisierten Verbindungen wie Kolloide aus konzentrierten Lithiumlaugen Lithiumhydroxyd stark adsorbieren.

Bei der Darstellung des kristallisierten Lithiumsilicats, $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hat K. A. VESTERBERG⁴⁾ Beobachtungen gemacht, die ähnliche Deutungen zulassen.

¹⁾ W. REGLIN, Inauguraldissertation (Manuskript), Berlin 1920.

²⁾ ALICE ITALIENER: „Über phosphorige Säure und ihre Salze“, Dissertation, Berlin 1917.

³⁾ A. ROSENHEIM und G. JANDER, *Kolloid-Zeitschr.* 22 (1918), 1; G. JANDER, *Kolloid-Zeitschr.* 24 (1918), 4; A. ROSENHEIM u. E. LOEWENTHAL, *Kolloid-Zeitschr.* 25 (1919), 53.

⁴⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 110 (1920), 48.

Diese Gesichtspunkte gaben die Veranlassung, eine Reihe von hochbasischen Lithiumsalzen schwacher anorganischer Säuren darzustellen und ihr Verhalten in Lösungen zu untersuchen in der Absicht, zu ermitteln, ob auch bei ihnen sich die Eigenschaften kolloider oder halbkolloider Stoffe zeigen würden.

I. 2-Lithium-1-Hydro-phosphit.

Durch Zusatz von Lithiumcarbonat oder Lithiumhydroxyd zu einer Lösung von phosphoriger Säure, bis Methylorange in der Farbe umschlug, erhielt AMAT¹⁾ aus sirupöser Lösung das sehr leicht lösliche Lithium-2-Hydro-phosphit, LiH_2PO_3 .

Dampft man eine Lösung von 1 Mol Li_2CO_3 in 1 Mol H_3PO_3 -Lösung auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich in der Wärme als kristallinischer, aus feinen, vierseitigen Blättchen bestehender Niederschlag das 2-Lithium-1-Hydrophosphit ab. Die Analyse²⁾ der Verbindung führte zu der Formel.

Berechnet:	Li	12,41				HPO_3	71,57		
Gefunden:	Li	12,35	12,26	12,46		HPO_3	71,53	71,22	71,20

Die Löslichkeitsbestimmungen der Verbindung zeigten, wie schon bei der Darstellung beobachtet wurde, daß dieselbe einen negativen Temperaturkoeffizienten hat:

Löslichkeit von $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser.

	t:	0	25	30	35	40	45	51	61	98
Li_2HPO_3 in 100 g Lösung:		9,07	7,47	7,07	6,82	6,64	6,29	6,09	5,75	4,24

Der Bodenkörper war innerhalb des ganzen untersuchten Gebietes das 1-Hydrat.

Diese geringe Löslichkeit unterscheidet sich außerordentlich von der des entsprechenden Natriumsalzes, $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$, die A. ITALIENER bestimmt hat.³⁾

Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser (A. Italiener).

	t:	0	20	25	30	38	43
Na_2HPO_3 in 100 g Lösung:		80,72	81,06	82,21	84,96	91,94	92,7

Die Wasserstoffionenkonzentration einer äquivalent nor-

¹⁾ *Ann. Chim. Phys.* [6] 24 (1891), 308.

²⁾ Nach A. ITALIENER (l. c.) lassen sich phosphorige Säure und Alkaliphosphite alkalimetrisch bzw. azidimetrisch scharf titrieren, und zwar erfolgt der Farbumschlag bei Anwendung von Methylorange als Indikator bei der Bildung des einbasischen Alkali-2-Hydrophosphits bei Anwendung von α -Naphtholphthaleins bei der Bildung des zweibasischen 2-Alkali-1-Hydrophosphits.

³⁾ Dissert. (l. c.), S. 28.

malen Lösung von $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 20° wurde nach der Gaskettenmethode durch Bestimmung des Potentials der Wasserstoffelektrode in 1-n. Li_2HPO_3 -Lösung gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen. Es ergab sich als Mittel der Messungen an drei Elektroden: die Wasserstoffzahl $p \cdot \text{H} = 8,14$, und mithin die Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+] = 7,34 \cdot 10^{-9}$ g im Liter bei 20° .

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von A. ITALIENER¹⁾ nach der Indikatorenmethode von SÖRENSEN für die Lösung von Na_2HPO_3 ermittelten Werte: $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-9}$ g im Liter bei 20° .

Dies beweist, daß, wie zu erwarten ist, trotz der verschiedenen Löslichkeit der recht hohe Hydrolysegrad des Lithium- und Natriumsalzes der Größenordnung nach gleich ist.

Äquivalentes Leitvermögen von Li_2HPO_3 -Lösungen bei 25° .

v :	32	64	128	256	512	1024
λ :	68,1	72,6	76,4	82,1	86,0	102,4

$$A = \lambda_{1024} = \lambda_{32} = 34,3.$$

Gefrierpunktserniedrigung von Li_2HPO_3 -Lösung.

$\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in g	Li_2HPO_3 wasserfrei in g	Wasser in g	Gefrierpunktserniedrigung in $^\circ$	Molare Konzentration im Liter	Molare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers gefunden	VAN'T HOFF'scher Faktor J.
0,4014	0,3368	19,243	0,820	0,1864	43,99	2,37
0,4984	0,4141	19,26	0,890	0,229	38,88	2,09
0,6689	0,5614	19,29	1,2830	0,3098	41,40	2,23
0,9095	0,7533	19,33	1,7550	0,420	41,75	2,25
1,1175	0,9380	19,36	2,208	0,516	42,80	2,30
1,2445	1,0440	19,38	2,363	0,574	41,19	2,21
1,4076	1,1810	19,41	2,710	0,648	41,82	2,25

Aus diesen Werten lassen sich Schlüsse auf eine Assoziation des Phosphits etwa zu $(\text{Li}_2\text{HPO}_3)_2$, wie sie die Messungen von A. ITALIENER für die phosphorige Säure wahrscheinlich machen, nicht ziehen, sie stehen im Einklang mit den Werten, die für ein etwas hydrolytisch gespaltenes zweibasisches Salz zu erwarten sind.

Anzeichen für adsorptive Eigenschaften des $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden nicht gefunden. Auch aus konzentrierten Lösungen von LiOH schied sich das Salz rein aus, ohne LiOH zu adsorbieren.

¹⁾ Dissert., S. 14.

II. Lithiumsubphosphat, $\text{Li}_2\text{PO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.

SALZER¹⁾, sowie RAMMELBERG²⁾ haben dies Salz als schwer löslichen Niederschlag durch Absättigung von Unterphosphorsäure mit Lithiumcarbonat erhalten. Übersättigt man eine wäßrige Lösung von Natriumhydrosulphat, $\text{NaHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mit Lithiumhydroxyd, so fällt die Verbindung in weißen, mikroskopischen, farrenkrautähnlichen Kristallen aus.

$\text{Li}_2\text{PO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.					
Berechnet:	Li	8,90		PO_3	50,70
Gefunden:	Li	8,83	8,90	PO_3	50,89
			8,79		50,59

Bei Versuchen, die Löslichkeit dieses Salzes zu bestimmen, zeigte es sich, daß nach den üblichen Methoden die Absättigung außerordentlich langsam vor sich ging und dann nur trübe, auch bei mehrtägigem Absetzen sich nicht klärende Lösungen erhalten wurden, die scheinbar kolloidal, auch durch Filtration kaum zu reinigen waren. Die ausgeführten Bestimmungen konnten demnach zuverlässige Werte nicht ergeben und waren dieselben jedenfalls viel zu hoch. Es seien deshalb nur die folgenden Zahlen angeführt, die zeigen, daß die Verbindung sehr wenig löslich ist und wahrscheinlich auch einen negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit hat.

Bei 0° enthielt eine 504 Stdn. abgesätt. Lös. in 100 g 0,1018 g Li_2PO_3
 „ 25° „ „ 168 „ „ „ „ 100 g 0,0575 g Li_2PO_3
 „ 40° „ „ 168 „ „ „ „ 100 g 0,0480 g Li_2PO_3

Es wurde daher versucht, eine genaue Bestimmung der Löslichkeit aus dem Leitvermögen der gesättigten Lösungen nach der von BÖTTGER³⁾ vielfach angewandten Methode zu berechnen. Zu diesem Zwecke mußten die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des Salzes bekannt sein. Die des Lithiums ist nach KOHLRAUSCH und HOLBORN⁴⁾ $U_{\text{Li}} = 33,4$ bei 18° im reziproken Ohm und der Temperaturkoeffizient = 0,027 pro Grad.

Um die Wanderungsgeschwindigkeit des $(\text{PO}_3)''$ -Anions zu ermitteln, wurde die Überföhrungszahl des HPO_3' -Anions in einer 0,1-n. Lösung von $\text{NaHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 16° bestimmt. Verwendet wurde ein aus zwei U-Röhren zusammengesetzter Apparat

¹⁾ Ann. 194, 32.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 45 (1892), 153.

³⁾ Z. phys. Chem. 46 (1903), 521.

⁴⁾ „Das Leitvermögen der Elektrolyte“, II. Auflage, 1916, Tabelle 8a.

mit Platinelektroden, ähnlich der von W. BEIN¹⁾ angegebenen Vorrichtung. Eingeschaltet war ein Silbervoltameter; analysiert wurde jedesmal sowohl die Anoden-, wie die Kathoden- und die unveränderte Mittelschicht.

Drei Versuche von sehr verschiedener Zeitdauer ergaben für die Überföhrungszahl von $(\text{HPO}_3)'$:

- I. 0,423,
- II. 0,426,
- III. 0,479.

Da der letzte Wert mit einem kleinen Versuchsfehler behaftet war, ist als Mittel 0,425 anzusehen.

Um hieraus mit Hilfe der Formel von HITTORF:

$$n = \frac{v}{u + v}$$

die Wanderungsgeschwindigkeit v des HPO_3' -Ions zu berechnen, ist die Wanderungsgeschwindigkeit u von Na' einzusetzen. Dieselbe betrögt im reziproken Ohm für 18° nach KOHLRAUSCH-HOLBOEN $u = 36,4$ für 0,1-n. Lösungen und bei Annahme des Temperaturkoeffizienten 0,027 $u^{16^\circ} = 34,4$. Hieraus ergibt sich:

$$v^{16^\circ} = \frac{n \cdot u}{1 - n} = \frac{0,425 \cdot 34,4}{0,575} = 25,4$$

und bei Annahme des Temperaturkoeffizienten 0,027 $v_{\text{HPO}_3'}^{25^\circ} = 31,6$ in reziproken Ohm.

Dieser Wert kann naturgemäß nur ein roher Näherungswert sein²⁾; denn er ist unter der Voraussetzung erhalten, daß NaHPO_3 nur in Na' - und HPO_3' -Ionen dissoziiert, was nicht voll zutrifft, wie sich aus den unten verzeichneten Werten des äquivalenten Leitvermögens von NaHPO_3 -Lösungen ergibt. Immerhin findet er seine Bestätigung beim Vergleiche mit den Werten des äquivalenten Leitvermögens. Dasselbe wurde mit einem ganz reinen, mehrfach sorgfältig umkristallisierten Präparat von $\text{NaHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bestimmt, und es wurden folgende Zahlen erhalten, die mit den früher von A. ROSENHEIM und W. STADLER³⁾ erhaltenen Werten verglichen seien.

¹⁾ Z. phys. Chem. 27 (1898), 1.

²⁾ Die Wahrscheinlichkeit dieses Wertes wird immerhin bestätigt durch die von WEGSCHEIDER für das Phosphation $\text{H}_2\text{PO}_4''$ ermittelte Wanderungsgeschwindigkeit $v_{\text{H}_2\text{PO}_4''}^{25^\circ} = 33,5$.

³⁾ Ber. 39 (1906), 2339.

Äquivalentes Leitvermögen von $\text{NaHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 25° .

v :	8	16	32	64	128	256	512	1024
λ :	71,8	78,8	86,1	92,2	95,9	98,1	100,7	101,6
λ (R. u. St.):		78,8	81,6	88,1	94,5	100,2	105,9	111,9

Aus den obigen Wanderungsgeschwindigkeiten für Na^+ und HPO_3^- bei 25° in 0,1-n. Lösung ergibt sich nach dem KOHLBAUSCH'schen Gesetze, das streng allerdings nur für unendliche Verdünnung gilt, das äquivalente Leitvermögen für NaHPO_3 in 0,1-n. Lösung $\lambda = u_{\text{Na}}^{25^\circ} + v_{\text{HPO}_3}^{25^\circ} = 43,3 + 31,6 = 74,9$, während oben für $v = 8$ $\lambda = 71,8$ und $v = 16$ $\lambda = 78,8$ gefunden wurde.

Um nun aus der Wanderungsgeschwindigkeit von HPO_3^- die des PO_3^{2-} -Ions abzuleiten, wurde eine von WEGSCHEIDER¹⁾ aufgefundene Beziehung zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten ein- und zweiwertiger Ionen zweibasischer Säuren, die sich um H^+ unterscheiden, verwendet. So beträgt dieses Verhältnis z. B. für HPO_4^{2-} zu H_2PO_4^- 1,64.

Nimmt man dasselbe Verhältnis für PO_3^{2-} zu HPO_3^- an, so ist $v_{\text{PO}_3}^{25^\circ} = 51,8$ für 0,1-n. Lösung.

Für unendlich verdünnte Lösungen ist die Wanderungsgeschwindigkeit im allgemeinen 15–16% größer als für 0,1-n. Lösungen.²⁾ Es würde danach annähernd werden $v_{\text{PO}_3}^{25^\circ} = 60,8$. Da für unendlich verdünnte Lösungen $u_{\text{Li}}^{25^\circ} = 39,7$ ist²⁾, so wird das äquivalente Leitvermögen für Li_2PO_3 bei 25° nach dem KOHLBAUSCH'schen Gesetz:

$$\lambda_\infty^{25^\circ} = u_{\text{Li}}^{25^\circ} + v_{\text{PO}_3}^{25^\circ} = 39,7 + 60,8 = 100,5$$

sein.

Zur Bestimmung des Leitvermögens der gesättigten Li_2PO_3 -Lösung wurde ein Lithiumsubphosphat verwendet, das durch Fällung von reinstem $\text{NaHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit reiner Lithiumhydroxydlösung und erschöpfendem Auswaschen zuletzt mit „Leitfähigkeitswasser“ ($k = 3,2 \cdot 10^{-6}$) dargestellt war. Die gesättigte Lösung wurde in dem aus Jenaer Glas hergestellten und gedämpften Leitfähigkeitsgefäß dargestellt. Im Gefäß befand sich stets ein Überschuß des Bodenkörpers. Das Leitvermögen der Lösungen wurde nach mehrtäglichem Schütteln gemessen und die Messungen nach stets erneutem Schütteln so lange wiederholt, bis Konstanz eingetreten war. Dann

¹⁾ *Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien* 101 (1902), 10; vgl. BÖTTGER, *Z. phys. Chem.* 46 (1903), 593.

²⁾ Vgl. KOHLBAUSCH, HALBOM, l. c., Tabelle 8a.

wurde die Lösung abgegossen und ein neuer Aufguß hergestellt und gemessen.

Die ersten Lösungen konnten noch geringe Mengen des leichter löslichen Na_2PO_3 enthalten. Es wurden folgende Werte erhalten:

Spezifisches Leitvermögen von gesättigten Li_2PO_3 -Lösungen bei 25°.

Aufguß 1	$k = 5,11 \cdot 10^{-4}$
„ 2	$k = 3,09 \cdot 10^{-4}$
„ 3	$k = 2,834 \cdot 10^{-4}$
„ 4	$k = 2,694 \cdot 10^{-4}$
„ 5	$k = 2,799 \cdot 10^{-4}$
„ 6	$k = 2,763 \cdot 10^{-4}$
Mittel von 3—6	$k = 2,772 \cdot 10^{-4}$
Leitfähigkeitswasser	$k = 0,032 \cdot 10^{-4}$
	$k = 2,740 \cdot 10^{-4}$

Hieraus ergibt sich die äquivalente Konzentration der Lösung:

$$\eta = \frac{k}{\lambda_{\infty}} = \frac{2,74 \cdot 10^{-4}}{100,5} = 2,73 \cdot 10^{-6} \text{ Mol } \frac{\text{Li}_2\text{PO}_3}{2} \text{ im Liter.}$$

Das Äquivalentgewicht von Li_2PO_3 beträgt 46,46. Mithin enthält bei 25° ein Liter Li_2PO_3 -Lösung 0,1267 g Li_2PO_3 .

Diese Zahl kann aus den oben angeführten Gründen, da die Wanderungsgeschwindigkeit des PO_3 “-Ions nur annähernd zu bestimmen und mithin der Werte für λ_{∞} von Li_2PO_3 nur ein unterer Grenzwert ist, auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen. Sie stellt aber, da wahrscheinlich sowohl die Wanderungsgeschwindigkeit wie λ_{∞} höher sind, einen oberen Grenzwert dar und beweist, daß die wahre Löslichkeit von Li_2PO_3 sicherlich viel geringer ist, als oben bei direkten Löslichkeitsbestimmungen gefunden wurde (0,0575 g Li_2PO_3 in 100 g Lösung bei 25°). Ob die scheinbar kolloide Lösung als wirklich kolloidal anzusprechen ist, oder eine nichtkolloide Suspension ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

III. Lithiumphosphat, Li_3PO_4 .

Das dreibasische Lithiumphosphat ist schon mehrfach untersucht worden und wird wegen seiner geringen Löslichkeit häufig zur analytischen Abscheidung des Lithiums empfohlen. Widerspruchsvoll sind die Angaben über den Wassergehalt des Salzes. Nach RAMMELSBERG¹⁾ hält es schwankende Mengen Wasser fest gebunden, nach W. MAYER²⁾ entspricht es der Formel $2\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Pogg. Ann. 76 (1849), 261.

²⁾ Ann. 98 (1856), 206.

Durch Zusatz von Phosphorsäurelösung zu einem Überschuß von Lithiumhydroxydlösung erhält man das Salz als mikrokristallinen, wenig löslichen Niederschlag. Die Analyse des gut Ausgewaschenen an der Luft bei ca. 16° zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparates führte zu der Formel;

Berechnet:	Li	13,70		PO_4	62,58		H_2O	23,72
Gefunden:	Li	13,50	13,36	PO_4	62,53	62,46	H_2O	23,90 23,78

Das Wasser wird aber entsprechend den Beobachtungen MAYERS leicht abgegeben, und nach mehrtägigem Trocknen bei ca. 60° erhält man Gewichtskonstanz bei Entstehung des $\frac{1}{2}$ -Hydrates.

Berechnet:	Li	16,67		PO_4	76,10		H_2O	7,23
Gefunden:	Li	16,51	16,50	PO_4	76,34	76,18	H_2O	7,30 7,27

Nach RAMMELSBERG löst sich 1 Teil des Salzes in 833 Teilen Wasser, d. h. 0,120 g in 100 g Wasser, nach MAYER dagegen bei $15-18^{\circ}$ 1 Teil in 2539 Teilen Wasser, d. h. 0,0394 g in 100 g Wasser.

Bei Versuchen, die Löslichkeit möglichst genau nach den üblichen Methoden zu bestimmen, wurden dieselben Beobachtungen wie bei dem Subphosphat gemacht: es wurden nach mehrwöchentlicher Absättigung (14—21 Tage) bei konstanter Temperatur nur kolloidartige unfiltrierbare Suspensionen erhalten, deren analytische Untersuchung zu reproduzierbaren Werten nicht führten.

Es wurde deshalb ebenso wie beim Subphosphat die Löslichkeit aus der Bestimmung des spezifischen Leitvermögens der bei 25° gesättigten Lösung ermittelt.

Spezifisches Leitvermögen der gesättigten Li_3PO_4 -Lösung bei 25° .

Aufluß	1		$k = 20,1 \cdot 10^{-4}$
"	2		$k = 11,5 \cdot 10^{-4}$
"	3		$k = 10,8 \cdot 10^{-4}$
"	4		$k = 9,51 \cdot 10^{-4}$
"	5		$k = 9,43 \cdot 10^{-4}$
"	6		$k = 9,24 \cdot 10^{-4}$
"	7		$k = 9,24 \cdot 10^{-4}$
"	8		$k = 9,25 \cdot 10^{-4}$
Mittel von 4—8		$k = 9,40 \cdot 10^{-4}$	
Leitfähigkeitswasser		$k = 0,03 \cdot 10^{-4}$	
			$k = 9,37 \cdot 10^{-4}$

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Li-Ions ist bei $25^{\circ} = 39,7$, die des PO_4''' -Ions nach BÖTTGER¹⁾ $= 82,3$. Es ergibt sich hiermit die äquivalente Konzentration der Lösung:

$$\eta = \frac{k}{\lambda_{\infty}} = \frac{9,37 \cdot 10^{-4}}{122} = 7,688 \cdot 10^{-6} \text{ Mol } \frac{\text{Li}_3\text{PO}_4}{3} \text{ im Liter.}$$

Das Äquivalentgewicht von Li_3PO_4 beträgt 38,7. Mithin enthält bei 25° ein Liter Li_3PO_4 -Lösung 0,297 g Li_3PO_4 . Die Löslichkeit ist hiernach höher als die des Subphosphats. Der erhaltene Wert steht dem von MAYER gefundenen am nächsten.

IV. Drei- und vierbasische Lithiumvanadinate.

Während die sauren Vanadinate entsprechend den Salzen der anderen schwachen Metallsäuren, wie die Molybdänate usw., zu den Polysalzen komplizierter Zusammensetzung gehören, entsprechen die hochbasischen Reihen der Alkalivanadinate den Phosphaten in ihrer Zusammensetzung. Außer den dreibasischen „Alkaliorthovanadinen“ $\text{R}_3\text{VO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ existieren nach DITTE²⁾ noch vierbasische Alkalivanadinate, die durch Eintragen von Vanadiumpentoxyd in überschüssige Alkalilaugen entstehen sollen. Er beschreibt hier — allerdings ohne jede analytischen Belege — die Verbindungen:

Das 1-Hydrat des Lithiumsalzes soll sich beim Eintragen einer mit V_2O_5 abgesättigten Lösung von Li_2CO_3 in eine heiße, gesättigte Lithiumhydroxydlösung als weißer Niederschlag, der aus durchsichtigen mikroskopischen Kristallen besteht, abscheiden. Das 14-Hydrat soll durch Umwandlung des 1-Hydrats beim Stehen unter der Lauge sich bilden und aus durchsichtigen, gut ausgebildeten Rhomboedern bestehen.

Ein Hydrat des Lithiumorthovanadinats, $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, soll ebenfalls nach DITTE aus den sirupösen Laugen des Lithiumpyrovanadinats, $\text{Li}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, als schwer von den Beimengungen zu trennende Kristallmasse sich abscheiden. Auch hier fehlen alle analytischen Daten.

Trägt man in einen großen Überschuß einer gesättigten Lithiumhydroxydlösung (4—4,5-n.) unter Umrühren bei Zimmertemperatur

¹⁾ Z. phys. Chem. 46 (1903), 596.

²⁾ Compt. rend. 104 (1887), 902, 1061, 1163.

Vanadumpentoxyd ein, so geht dies klar in Lösung. Erhitzt man diese Lösung, so bildet sich sofort ein reichlicher Niederschlag, der aus mikroskopischen Sphärolithen besteht. Er wurde aus der heißen Lösung schnell abgesaugt und zuerst auf dem Filter, dann auf Ton ohne besonderes Auswaschen trocken gepreßt.

Die Analyse¹⁾ dieser Verbindung, die mehrfach dargestellt wurde, führte zu der Formel:

4 Li ₂ O · V ₂ O ₅ · 4 H ₂ O.							
Berechnet:	Li ₂ O	31,97				V ₂ O ₅	48,78
Gefunden:	Li ₂ O	32,24*	32,64*	32,28	32,25	V ₂ O ₅	48,71 48,76 49,04
			31,69*				49,20

Diese Verbindung ist nach Entstehung und nach Aussehen identisch mit dem von DITTE beschriebenen 1-Hydrat, unterscheidet sich aber in der analytischen Zusammensetzung grundlegend davon. Sie wird nur erhalten, wenn ein sehr großer Überschuß von konzentrierter Lithiumhydroxydlösung anwesend ist. Trägt man zu viel Vanadumpentoxyd in die Lauge ein, so bilden sich möglicherweise Gemische des vierbasischen Salzes mit dem später zu behandelnden ihm äußerlich ganz gleichen 3 Li₂O · V₂O₅ · 2 H₂O. So wurden bei verschiedenen Darstellungen folgende Werte erhalten:

Berechnet:		Gefunden:		
4 Li ₂ O · V ₂ O ₅ · 4 H ₂ O	3 Li ₂ O · V ₂ O ₅ · 2 H ₂ O	I.	II.	III.
Li ₂ O 31,97	29,17	32,90	32,73	32,96
V ₂ O ₅ 48,78	59,13	55,34	56,27	54,82

Immerhin wäre es auch möglich, daß, ähnlich wie bei dem Lithiumtellurat, Lithiumperjodat usw. das vierbasische Lithiumvanadinat nur durch Adsorption aus dem dreibasischen Salze entsteht. Die versuchte Durchführung von Adsorptionsversuchen scheiterte hier an der beträchtlichen Löslichkeit des Lithiumvanadinats bei gewöhnlicher Temperatur und dem dabei eintretenden komplizierten Gleichgewicht.

Die Abscheidung des Salzes 4 Li₂O · V₂O₅ · 4 H₂O aus der Lösung bei höherer Temperatur sprach dafür, daß dasselbe einen negativen

¹⁾ Vanadumpentoxyd wurde nach Reduktion mit SO₂ in schwefelsaurer Lösung zu V₂O₄ maßanalytisch mit Permanganat bestimmt. Zur Lithiumbestimmung wurde teilweise eine neue azidimetrische, später zu veröffentlichende Methode verwandt, nach der Vanadinate bei Anwendung von α-Naphtholphthalein als Indikator bei der Bildung von Metavanadinaten RVO₃ umschlagen, teilweise wurde nach Entfernung der V₂O₅ mit Quecksilber(I.)nitrat oder Barythydrat, Li₂SO₄, gravimetrisch bestimmt. Die azidimetrisch ermittelten Werte sind durch * gekennzeichnet.

Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzen müsse. Eine größere Reihe von Löslichkeitsbestimmungen bei 0° ergaben nun keine übereinstimmenden Werte, und es zeigte sich, daß bei dieser Temperatur der Bodenkörper sich allmählich veränderte und in die von DITTE als das Salz $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ bezeichneten schönen, durchsichtigen rhomboedrischen Nadeln überging. Hatte sich diese Umwandlung vollzogen, so enthielten bei 0° 100 g der Lösung 2,18 g feste Substanzen.

Dasselbe Salz bildete sich naturgemäß in ganz reinem Zustande, wenn eine bei 0° mit V_2O_5 teilweise abgesättigte Lithiumhydroxydlösung einige Zeit bei 0° stand. Die schnell abgesaugte und auf Ton getrocknete Verbindung erwies sich als das 18-Hydrat des dreibasischen Lithiumvanadinats.

Berechnet:	Li_2O	15,63		V_2O_5	30,59		H_2O	54,38%
Gefunden:	Li_2O	14,61	14,83	V_2O_5	30,88	30,55	30,83	H_2O 54,33 53,96%
		15,06				31,07		

Dieses Salz ist unzweifelhaft identisch mit DITTES angeblichem $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und, da es aus den Lösungen von $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert, so ist dieses, wie auch zu erwarten war, offenbar hydrolytisch gespalten.

Beim Liegen an der Luft verwittert $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ außerordentlich schnell, ein Zeichen, daß es wohl bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in ein niedrigeres Hydrat sich umwandelt.

Thermometrische Bestimmungen eines Umwandlungspunktes ergaben, daß $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei ca. 33° zusammenzusintern beginnt, daß bei ca. 38° eine klare wäßrige Lösung entsteht, die über einem feinpulverigen, aus mikroskopischen Sphärolithen bestehenden Bodenkörper sich befindet. Dieser wurde schnell abgesaugt und getrocknet; er gleicht äußerlich vollständig dem $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel:

Berechnet:	Li ₂ O	29,17			V ₂ O ₅	58,13			H ₂ O	11,70%
Gefunden:	Li ₂ O	29,63	29,51	29,58	V ₂ O ₅	59,48	59,57	59,55	H ₂ O	10,92%

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ direkt entwässert. Entwässerungsreihen bei 35, 78 und 100° ergaben, daß 8 Mol Wasser entweichen und $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurückbleibt. Dieses 1-Hydrat verliert das 1 Mol H_2O erst beim Glühen. Bestätigt wurden diese Beobachtungen durch Löslichkeitsbestimmungen der Hydrate von Li_3VO_4 .

Bei niedrigen Temperaturen zwischen 0 und 35°, bei denen im System: $\text{Li}_3\text{VO}_4\text{—H}_2\text{O}$ das 9-Hydrat den Bodenkörper bildete, wurden klare Lösungen erhalten, deren Analyse zu eindeutigen Werten führte. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist positiv. Oberhalb dieser Temperatur beginnt die Umwandlung des Bodenkörpers in das 1-Hydrat und nunmehr wurden nur trübe kolloidartige Lösungen erhalten, deren Analysen trotz sehr vielfacher Wiederholungen zu dauernd schwankenden Werten führten. Die Ursache dieser Erscheinung konnte nicht ermittelt werden; möglicherweise besteht der Bodenkörper aus einem Gemisch von $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder das erstere Salz adsorbiert aus der Lösung das infolge von Hydrolyse entstandene LiOH . Sicher ist es aber, daß innerhalb dieses Temperaturgebietes der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit negativ ist.

Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde der Gehalt der Lösungen titrimetrisch ermittelt und zugleich durch Eindampfen gewogener Lösungsmengen und Bestimmung des Glührückstandes kontrolliert. Die Bodenkörper wurden in den meisten Fällen analysiert.

Löslichkeit von $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Wasser.

	t° : 0	20,8	28,6	30,2	35,2
100 g Lösung enthalten Li_3VO_4 g ¹⁾ : 2,40	4,60	5,25	5,91	6,25	
Bodenkörper:	$\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$				
	t° : 38,4	40,0	45,0	50	60
100 g Lösung enthalten Li_3VO_4 g ¹⁾ : 5,09	4,20	3,70	2,80	2,60	
Bodenkörper:	$\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$				

Während hiernach das 9-Hydrat wahre Lösungen ergibt, scheinen die des 1-Hydrats kolloidartigen Charakter zu haben.

Nach diesen Ergebnissen scheidet sich also aus Lösungen von Vanadumpentoxyd in überschüssiger Lithiumlauge bei niedriger Temperatur bis ca. 35° das 9-Hydrat $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aus, das oberhalb dieser Temperatur in das 1-Hydrat $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sich umwandelt. Statt des letzteren entstehen aus den Lösungen bei Anwesenheit eines großen Überschusses von Lithiumhydroxyd Bodenkörper, die äußerlich dem $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vollständig gleichen, aber in ihrer Zusammensetzung dem vierbasischen Salze $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechen oder nahe kommen. Ob hier eine chemische Verbindung vorliegt oder Adsorption eingetreten ist, bleibt noch unentschieden.

¹⁾ Mittel aus je 4 bis 6 Bestimmungen, die während der Anwesenheit des 9-Hydrats als Bodenkörper in guter Übereinstimmung waren, für höhere Temperaturen aber stark differierten.

Erwiesen ist also die Existenz der Salze $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wahrscheinlich aber unentschieden die des Salzes $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Es existieren dagegen nicht die von DITTE beschriebenen Salze $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ — letzteres ist identisch mit $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — sowie $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

V. Lithiummolybdänat und Lithiumwolframat.

Das höchstbasische Lithiummolybdänat hat RAMMELSBERG¹⁾ durch Kochen einer Suspension von 1 Mol Li_2CO_3 und 1 Mol MoO_3 in dünnen, prismatischen Nadeln erhalten. Er findet für dasselbe die Formel $5\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die WEMPE²⁾ später bestätigte, während F. LEPHRAIM und M. BRAND³⁾ die Verbindung für wasserfrei erklärten. Das höchstbasische Lithiumwolframat ist bisher nur von E. F. ANTHON⁴⁾ beschrieben worden. Es soll aus Lösungen einer Schmelze von 1 Mol Li_2CO_3 und 1 Mol WO_3 auskristallisieren; analytische Angaben fehlen vollständig.

Aus einer Lösung, die durch Kochen einer Suspension von 1 LiCO_3 und 1 MoO_3 erhalten war, kristallisierten beim Eindampfen lange fächerförmig angeordnete Kristallnadeln aus, die unter dem Polarisationsmikroskop starke Lichtbrechung zeigten. Dieses Lithiummolybdänat reagierte in wäßriger Lösung neutral. Ganz ebenso wurde Lithiumwolframat dargestellt, das offenbar noch leichter löslich, als das Molybdänat als feinkörniger, aus mikroskopischen Kristallnadeln bestehender Niederschlag sich abschied. Die Lösung dieses Salzes reagiert alkalisch.

Die Analysen der zentrifugierten lufttrockenen Präparate führte zu folgenden Ergebnissen:

Berechnet:	Li_2O	15,95		MoO_3	76,85		H_2O	7,20%
Gefunden:	Li_2O	16,09	16,28	MoO_3	76,78	76,41	H_2O	7,67 7,20%

Berechnet:	Li_2O	10,85		WO_3	84,25		H_2O	4,90%
Gefunden:	Li_2O	11,04	11,16	WO_3	84,33	84,37	H_2O	4,90 4,97%

Die Analogie der beiden Formeln spricht bei diesen vielfach isomorphen Verbindungsreihen für die Richtigkeit des Befundes.

¹⁾ Pogg. Ann. 128, 311.

²⁾ Z. anorg. Chem. 78 (1912), 298.

³⁾ Z. anorg. Chem. 64 (1909), 258.

⁴⁾ J. prakt. Chem. 8 (1836), 405.

Für die von RAMMELSBERG und WEMPE angegebene Zusammensetzung des Lithiummolybdäts $5\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind folgende Werte berechnet: Li_2O 16,56, MoO_3 79,47, H_2O 3,97.

Höher basische Salze waren hier nicht zu isolieren. Beide Verbindungen lösen sich sehr leicht in Lithiumhydroxydlösungen und geben beim Einengen derselben dann zähe, nicht kristallisierende Sirupe. Zum Unterschied von den meisten anderen neutralen Lithiumsalzen schwacher Säuren sind diese Salze recht leicht löslich.

Die Löslichkeitsbestimmungen des Lithiummolybdäts wurden dadurch erschwert, daß kolloidartige, nicht vollständig zu klärende Lösungen erhalten wurden. Die erhaltenen Werte sind daher sicherlich etwas zu hoch.

Löslichkeit von $4\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Wasser.

	t° : 0	25	30	40	98
100 g Lösung enthalten Li_2MoO_4 in g:	45,24	44,81	44,26	43,84	42,50

Die Löslichkeit hat auch hier einen negativen Temperaturkoeffizienten. Auffällig ist die außerordentlich geringe Abhängigkeit von der Temperaturänderung. Nach WEMPE enthält bei 20° eine gesättigte Lösung des Salzes von der Dichte 1,44 46,30% $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dies entspricht 44,30 g wasserfreiem Li_2MoO_4 in 100 g Lösung.

Bei Versuchen, die Löslichkeit des Lithiumwolframats zu bestimmen, zeigte es sich, daß das stark hydrolytisch gehaltene $4\text{LiWO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch die Luftkohlenensäure schnell weiter gespalten wurde. Der Bodenkörper enthielt dann ein Gemisch von Li_2CO_3 und WO_3 .

VI. Lithiumborat.

Aus einer Lösung von Borsäure in überschüssiger konzentrierter Lithiumlauge kristallisiert in großen hexagonalen Platten das schon von REISCHLE¹⁾, sowie LE CHATELIER²⁾ erhaltene Lithiummetaborat-8-Hydrat aus.

Berechnet: Li_2O	7,70	H_2O	74,28%
Gefunden: Li_2O	7,91 7,80	H_2O	74,23 74,16%.

Ein lithiumreicheres Salz ist auch aus konzentriertester Lithiumlauge nicht zu erhalten.

Konstitutionswasserbestimmungen des Salzes ergaben wieder in Übereinstimmung mit REISCHLE, daß bis 110° 65,3% H_2O entsprechend

¹⁾ Z. anorg. Chem. 4 (1893), 169.

²⁾ Compt. rend. 124 (1897), 1091.

7 Mol H_2O entweichen und 1 Mol fest gebunden ist. LE CHATELIER folgert daraus und aus der hohen Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen des Salzes, daß dieses als ein „saures Orthoborat“ $\text{LiH}_2\text{BO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu betrachten sei. Die Ergebnisse der folgenden Tabelle bestätigen diese Annahme nicht.

Gefrierpunktserniedrigung wäßriger Lösungen von
 $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

$\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in g	LiBO_2 wasserfrei in g	Wasser in g	Gefrier- punktsernie- drigung in g	Molare Ge- frierpunkts- erniedrigung gefunden	Dissoziations- grade J.
0,0716	0,0184	24,90	0,051	34,42	1,86
0,1539	0,0396	24,96	0,140	44,08	2,38
0,2397	0,0617	25,03	0,212	42,95	2,32
0,3523	0,0907	25,11	0,308	42,63	2,26
0,5255	0,1852	25,24	0,411	38,32	2,07
0,6823	0,1756	25,36	0,518	37,36	2,04

Die Gefrierpunktserniedrigung ist besonders für die konzentrierteren Lösungen eine für einen binären Elektrolyten durchaus normale.

Die für die Löslichkeit des Salzes gefundenen Werte stimmen dagegen im wesentlichen mit den Resultaten LE CHATELIERs überein.

Löslichkeit von $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Wasser.

	t in $^{\circ}$:	0	15	25,6	27,5	31,5	37,5	38,8	43	44,8	45
LiBO_2 in g in 100 g Lösung:		0,89		3,42				9,42		14,7	
Werte von LE CHATELIER:		0,70	1,91		3,7	5,28	9,1		14,3		20,0

Bei 47° schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser. Auffällig ist das starke Ansteigen der Löslichkeit des Salzes bei höherer Temperatur verglichen mit der geringen Zunahme bei niedrigeren Temperaturen; jedoch zeigte sich, daß innerhalb des ganzen untersuchten Temperaturgebietes der Bodenkörper unverändert blieb. Die von LE CHATELIER für 45° gefundene Löslichkeit scheint wesentlich zu hoch zu sein.

VII. Lithiumcarbonat.

Nach den Bestimmungen von BEWAD¹⁾ zeigt die Löslichkeit des Lithiumcarbonats einen negativen Temperaturkoeffizienten.

Löslichkeit von Li_2CO_3 in Wasser (Bewad).

	t° :	0	10	20	50	75	100
Li_2CO_3 in g in 100 g Lösung:		1,54	1,44	1,33	1,18	0,89	0,73

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 16 (1884), 591.

Es ist bekannt, daß wäßrige Lösungen von Lithiumcarbonat bei höherer Temperatur Kohlensäure verlieren und es muß dabei ein Gleichgewicht von $\text{LiOH} : \text{Li}_2\text{CO}_3$ sich einstellen, das noch nicht untersucht ist. Wenn diese Beobachtungen richtig sind, können die in obiger Tabelle angegebenen Werte wenigstens für die höheren Temperaturen nicht die Löslichkeit von Li_2CO_3 wiedergeben, sondern sie sind aus einer Lösung, die LiOH und Li_2CO_3 enthielt, erhalten. Zur Prüfung dieser Annahme wurde ein ganz reines Lithiumcarbonat, das durch Umfällung von Li_2CO_3 D.A.B. 5 aus salzsaurer Lösung durch Ammoniumcarbonat und Trocknen bei 100° erhalten wurde verwendet. Die Analyse erwies die Reinheit des Salzes.

Li_2CO_3 .

Berechnet: Li_2O	40,43	CO_2	59,57 %
Gefunden: Li_2O	40,33 40,39	CO_2	59,33 59,46 %

Löslichkeit von Li_2CO_3 in Wasser bei 0° .

Sättigungsdauer:	24	72	168 Stdn.
Li_2CO_3 in 100 g Lösung:	1,514 1,512	1,518 1,509	1,513 1,511

Der Mittelwert 1,513 steht in befriedigender Übereinstimmung mit den Angaben von BEWAD.

Um die Einstellung des Gleichgewichtes $\text{LiOH} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CO}_3$ in einer siedenden Lithiumcarbonatlösung festzustellen, wurden die folgenden Versuchsreihen angestellt, die Herr Dr. GERHART JANDER im Jahre 1917 ausgeführt hat. Für die Überlassung seiner Zahlenwerte sind wir ihm zu bestem Danke verpflichtet.

Gleichgewichtsermittlung $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{LiOH}$ in siedender Lithiumcarbonatlösung.

Dauer des Siedens in Stunden	Gesamtgehalt der Lösung an Li in 100 g	Gehalt der Lösung an LiOH in g Li in 100 g	Gehalt der Lösung an Li_2CO_3 in g Li in 100 g	Gehalt der Lösung an CO_3 -Ionen in g in 100 g	Molekularquotient: Li/CO_3 in der Lösung
1	0,1178	0,0025	0,1153	0,4983	2,044
10	0,1185	0,0093	0,1092	0,4720	2,171
34	0,1238	0,0196	0,1042	0,4503	2,38
82	0,1228	0,0307	0,0921	0,3983	2,67
175	0,1289	0,0415	0,0875	0,3778	2,95
370	0,1295	0,0409	0,0886	0,3829	2,90
20	0,1153	0,0067	0,1086	0,4695	2,123
48	0,1179	0,0152	0,1027	0,4438	2,30
96	0,1195	0,0208	0,0987	0,4265	2,42
216	0,1212	0,0253	0,0959	0,4147	2,53
408	0,1281	0,0408	0,0872	0,3795	2,92

In einem Kolben aus Reinnickel wurde die Lithiumcarbonatlösung am Rückflußkühler im Ölbad auf 125—130° erhitzt. In den entnommenen Proben wurde alkalimetrisch nach bekanntem Verfahren einerseits der Gesamtlithiumgehalt, andererseits der OH-Ionengehalt ermittelt. Die Ergebnisse sind aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, die zwei von fünf ganz gleichartig verlaufenen Versuchsreihen enthält.

Diese Werte zeigen, daß aus der siedenden Li_2CO_3 -Lösung CO_2 entweicht, bis sich sehr annähernd das Molekularverhältnis 1 Mol LiOH zu 1 Mol Li_2CO_3 eingestellt hat. Bei der Bestimmung der Löslichkeit von Li_2CO_3 erhält man mithin, besonders bei höherer Temperatur, keine definierten Werte und die Zahlen von BEWAD können höchstens als die eines Gemenges von Li_2CO_3 und LiOH angesprochen werden. Rechnet man den Gesamtlithiumgehalt der Reihe 5 obiger Tabelle = 0,1295 g Li unter der unrichtigen Annahme, daß das Lithium nur als Li_2CO_3 in der Lösung sei, um, so erhält man bei 100° 0,685 g Li_2CO_3 in 100 g Lösung einen Wert, der hinter der Zahl von BEWAD noch erheblich zurückbleibt.

Berlin N, *Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium*.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1921.