enthaltenen Luft, das Niveau in der Messröhre höher als in C stehen, so wird nochmals aus F Kalilauge in C bis zur gleichen Schenkelhöhe gefüllt. Es ist wichtig, dass die verengte Messröhre von A oder B und der Trichterschenkel C gleich weit sind, da sonst Capillarwirkung eintritt, die zu Fehlern Anlass gibt.

Untersucht man an Kohlensäure reiche Gase aus Entwicklern in Sodawasserfabriken, so wählt man das Rohr B, operirt aber sonst in gleicher Weise.

Die Anzahl Cubikcentimeter Gas, welche, von 0 nach aufwärts gerechnet, durch Lauge ersetzt sind, entsprechen absorbirter CO_2 , daher $\times 5 = cc \text{ CO}_2$ im Liter Gas, oder $\times 0,5 = \text{Volum } \% \text{ CO}_2$.

Sollte man in C zu viel Lauge gebracht haben, so dass dieses darin höher als in A oder B steht, so lüftet man langsam die Messröhre, lässt Lauge in E abfliessen und stellt eventuell von neuem ein.

Wird B verwendet, so geben die Zahlen rechts, mit obigen Factoren multiplicirt, die Kohlensäure, dagegen die Zahlen links, auf gleiche Weise, die Luft in Volumprocenten an.

Dieser Apparat, einfach in der Handhabung und von der Firma: Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau in Thüringen zu höchst mässigen Preisen geliefert, *) kann auch zur Stickoxydgasmessung bei der Salpetersäurebestimmung nach der Schlösing-Schulze'schen Methode mit Vortheil verwendet werden.

Die Vorzüge desselben gegenüber gewöhnlichen Messröhren sind: geringere Zerbrechlichkeit, keine Glashähne, geringe Dimensionen und grösst-mögliche Genauigkeit, soweit solche im Fabrikbetriebe erreichbar ist.

Ueber Verbindungen des Lithions mit Phosphorsäure.

Von

G. Merling aus Hannover.

Ueber die Brauchbarkeit der Methode, das Lithion als Orthophosphat zu bestimmen, liegen bereits sehr eingehende und überzeugende Arbeiten **) vor, so dass ein nochmaliges Berühren des vielfach er-

*) Für Zuckerfabriken A, für Sodawasserfabriken B.

) Mayer, Ann. d. Chem. u. Pharm. **98, 193. R. Fresenius, diese Zeitschrift **1**, 42.

örterten Gegenstandes überflüssig erscheinen könnte. Da jedoch von anderer Seite die Zuverlässigkeit der Methode neuerdings in Abrede gestellt worden ist, so prüfte ich sie vor ihrer Anwendung auf Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung durch den nachstehend beschriebenen Versuch.

Aus Lepidolith dargestelltes kohlensaures Lithion wurde in Salzsäure gelöst, welche Lösung nacheinander mit Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelammonium und kleinen Mengen kohlensauren Ammons behandelt wurde. Die hierdurch von schweren Metalloxyden und alkalischen Erden befreite Lösung liess noch einen Gehalt an Magnesia erkennen, der selbst bei wiederholtem Fällen mit kohlensaurem Ammon in dem kohlensauren Lithion verblieb. Auch Kochen mit kohlensaurem Lithion vermochte die Magnesia nicht ganz zu entfernen; geeigneter erwies sich Kochen mit Lithionhydrat, welches durch Einwirkung von Silberoxyd auf Chlorlithium dargestellt war. Die so behandelte Lithionlösung wurde durch phosphorsaures Natron-Ammon selbst nach Stunden nicht getrübt; erst nach eintägigem Stehen zeigte sich am Boden des Gefässes ein äusserst schwacher Anflug von zweifelhafter Natur. Aus dieser Lithionlösung wurde, nachdem sie stark eingeeengt war, durch Ammoniak und kohlensaures Ammon kohlensaures Lithion gefällt. Der Niederschlag liess sich durch zwanzigmaliges Auskochen mit kleinen Mengen Wassers völlig chlorfrei erhalten. Hierauf vertheilte ich ihn in einer grossen Menge kalten Wassers und leitete anhaltend einen raschen Strom gewaschener Kohlensäure ein. Die durch Absitzen geklärte und filtrirte Lösung wurde in einer geräumigen Platinschale zum Sieden erhitzt, das sich ausscheidende kohlensaure Lithion auf einem Trichter gesammelt, noch einigemal mit siedendem Wasser gewaschen und getrocknet. In dem erhaltenen Salze waren keine fremden Bestandtheile nachweisbar.

Die Lösung von 1,1868 *g* dieses bei 100° getrockneten kohlensauren Lithions in verdünnter Schwefelsäure wurde mit 10 *g* krystallisirtem phosphorsaurem Natron und so viel Natronlauge versetzt, dass sie eine entschiedene alkalische Reaction zeigte. Hierauf wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einer, zur Aufnahme der löslichen Salze ausreichenden Menge Ammoniakwasser, 2,5 % Ammoniak haltend, übergossen. Nach zwölfstündigem Stehen sammelte ich das ausgeschiedene Phosphat und wusch es sorgfältig und lange mit Ammoniakwasser. Filtrat und Waschwasser wurden nach Zusatz von

wenig Natronlauge zweimal denselben Operationen unterworfen. Die dritte Abdampfung lieferte nur noch 0,6 *mg* Phosphat, so dass ich von der Aufarbeitung der hierbei fallenden Waschwasser absehen durfte. — Alle Abdampfungen sind in Platin vorgenommen.

Gesammtgewicht des erhaltenen Lithionphosphates (geglüht): 1,2474 *g* = 105,10 % der angewandten Substanz.

Das orthophosphorsaure Lithion liess beim Auflösen in Salzsäure 7,7 *mg* Kieselsäure. Da der Aschengehalt der mit Salzsäure gewaschenen Filter nur 0,9 *mg* betrug, so sind 6,8 *mg* in Abzug zu bringen. Ohne Zweifel stammte die Kieselsäure aus der, wenngleich frisch bereiteten, so doch mit Glas in Berührung gewesenen Natronlauge.

Das Gewicht des phosphorsauren Lithions erniedrigt sich somit auf 1,2406 *g* oder 104,53 % der angewandten Substanz. — Der Rechnung nach entsprechen 100 Th. kohlen-saures Lithion 104,50 Th. orthophosphorsaurem Lithion.

Die angegebene Methode der Lithionbestimmung liefert somit genaue Resultate. Allerdings ist dazu ein langes Auswaschen des phosphorsauren Lithions durchaus erforderlich. — Das orthophosphorsaure Lithion backte selbst bei heftigem Glühen im Platintiegel nicht im mindesten zusammen; es liess sich leicht mit dem Platindraht zerdrücken und umrühren, was mit Mayer's Angaben übereinstimmt.

Orthophosphorsaures Lithion löst sich beim Kochen mit Salmiak unter Entwicklung von Ammoniak und kann dadurch auf seine Reinheit geprüft werden.

0,8283 *g* phosphorsaures Lithion gaben 0,2428 *g* H_3N = 29,31 %.

Der Process verläuft demnach nach der Gleichung:

Die Rechnung erforderte 29,31 %.

Metaphosphorsaures Lithion.

Ich erhielt dasselbe, indem ich kohlen-saures Lithion in einem Ueber-schusse von Phosphorsäure löste und die Lösung eindampfte. Das Ver-hältniss von 2 At. $\text{Li}_2\Theta$ auf 3 At. $\text{P}_2\Theta_5$ fand ich am geeignetsten zur Herstellung des Salzes. Sobald die Temperatur der Flüssigkeit beim Eindampfen auf etwa 130° gestiegen war, begann die Ausscheidung eines krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Salzes, welches sich bei der Analyse als ein Gemenge oder als eine Verbindung von Ortho- und Pyrophosphat von der Formel $6 \text{Li}_2\Theta$, $5 \text{P}_2\Theta_5$, $8 \text{H}_2\Theta$ erwies, und welches

seinen Gehalt an Pyrophosphorsäure einem vorausgegangenen Eindampfen und Erhitzen der Säure verdankte. Steigert man die Temperatur, so geht unter fortwährendem Entweichen von Wasser wieder alles in Lösung. Erst nachdem das Wasser verdampft ist, und wenn die überschüssige Metaphosphorsäure in weissen Dämpfen zu entweichen beginnt, erfolgt die Ausscheidung des Lithionmetaphosphats, wodurch die Masse bald zum dicken Brei gesteht. Man lässt erkalten und kocht wiederholt mit Wasser aus. Dabei bleibt das Phosphat als krystallinisches, schweres Pulver ungelöst zurück.

Je nachdem man mehr oder weniger Phosphorsäure als oben angegeben anwendet, erhält man das Phosphat grosskrystallinisch oder sehr feinkörnig. Gleiche Atome Lithion und Phosphorsäure (P_2O_5) verdampft, liefern eine harte, schlackige Masse; bei Anwendung von 1 At. Li_2O auf 2 At. P_2O_5 tritt eine Ausscheidung von Metaphosphat überhaupt nicht ein.

Zur Analyse benutzte ich die im hiesigen Laboratorium bereits früher bei der Untersuchung des pyrophosphorsäuren Natron-Lithions von Kraut, Nahnsen und Cuno*) angewandten Methoden.

Das Salz wurde geschmolzen, wobei es ohne Gewichtsänderung in die lösliche glasige Modification übergeht, in Wasser gelöst und durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure in Orthophosphat übergeführt. Die wässrige Lösung wurde mit einer, der vorhandenen Phosphorsäure ungefähr äquivalenten, Menge salpetersauren Silberoxyds und hierauf mit einem Ueberschusse an feuchtem Silberoxyd versetzt. Der aus orthophosphorsäurem und überschüssigem Silberoxyd bestehende Niederschlag wurde ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. Salzsäure befreite das Filtrat vom Silber, worauf die Phosphorsäure als Ammon-Magnesiumsalz bestimmt wurde.

Andererseits wurde aus der phosphorsäurefreien Lithionlösung das Silber durch Blausäure abgeschieden, das Filtrat verdampft und das salpetersaure Lithion nach vorsichtigem Schmelzen als solches gewogen. Zur Controle wurde schliesslich noch die Salpetersäure des Lithionsalzes durch Glühen mit Kieselguhr bestimmt.

Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf Salze verschiedener Darstellung.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **182**, 165.

1)	1,1415 g	Subst. gaben	0,9238 g	Li.Θ.NΘ ₂	= 17,67 %	Li ₂ Θ.
	«	«	«	0,7155 «	N ₂ Θ ₅	= 17,40 «
2)	0,9682 g	«	«	0,7933 «	Li.Θ.NΘ ₂	= 17,80 «
	«	«	«	1,2537 «	Mg ₂ .Θ ₄ .P ₂ Θ ₃	= 82,82 «
3)	0,9550 g	«	«	0,7793 «	Li.Θ.NΘ ₂	= 17,73 «
	«	«	«	0,6073 «	N ₂ Θ ₅	= 17,65 «
	«	«	«	1,2382 «	Mg ₂ .Θ ₄ .P ₂ Θ ₃	= 82,95 «
4)	1,0924 g	«	«	0,5001 «	Li ₃ .Θ ₃ .PΘ	= 17,70 «

(Directe Lithionbestimmung.)

Endlich habe ich die Phosphorsäure noch mit Hilfe von salpetersaurem Eisenoxyd nach Schlösing's*) Methode bestimmt.

Zu der Lösung des geschmolzenen, durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure in Orthophosphat übergeführten metaphosphorsauren Lithions fügte ich 20 cc einer neutralen Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd, die in 10 cc 0,2000 g Fe₂Θ₃ enthielt und fällte siedend heiss mit Ammoniak. Der Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat wurde ausgewaschen, gegläht und gewogen. Sein Gewicht, vermindert um das des angewandten Eisenoxyds, ergab die Menge der Phosphorsäure.

0,3187 g Subst. gaben 0,2619 g P₂Θ₅ = 82,17 %.

Schlösing fügt die Lösung des salpetersauren Eisenoxydes aus der Bürette so lange zu der mit Ammoniak versetzten Lösung des Phosphats, bis der Niederschlag eine röthliche Farbe angenommen hat. In dieser Weise erhielt ich wenig befriedigende Resultate, da der Farbumschlag weit früher eintrat, als alle Phosphorsäure ausgefällt war.

Rechnung:			Gefunden:				
			1.	2.	3.	4.	5.
Li ₂ Θ	30	17,44	{ 17,47 17,40	17,80	{ 17,73 17,65	17,70	
P ₂ Θ ₅	142	82,56		82,82	82,95		82,17
Li.Θ.PΘ ₂	86	100,00		100,61	100,60.		

Das metaphosphorsaure Lithion ist ein weisses Krystallpulver, in dem das Mikroskop gut ausgebildete Tafeln erkennen lässt. Es ist in siedendem Wasser unlöslich, in Essigsäure kaum, in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure leicht löslich. — Spec. Gew.: 2,461. — Bei anfangender Rothgluth schmilzt es zu einem farblosen, in

*) Grandeaun: Traité d'analyse des matières agricoles. Paris 1877.

Wasser mit schwach saurer Reaction löslichen, in Weingeist unlöslichen hygroskopischen Glase von 2,226 spec. Gew. — Seiner Entstehung nach scheint das Salz ein Monometaphosphat zu sein.

Beiläufig will ich erwähnen, dass es mir gelungen ist, unter Zugrundelegung der bei Darstellung des metaphosphorsauren Lithions gegebenen Regeln, auch das unlösliche Natrium- und Kaliummonometaphosphat, namentlich letzteres in schön krystallinischem Zustande zu erhalten.

Pyrophosphorsaures Lithion.

Dieses Salz wurde durch Lösen des pyrophosphorsauren Natron-Lithions *) $\text{Li}_{10}\text{Na}_2\cdot\Theta_{12}\cdot(\text{P}_2\Theta_3)_3$ in Essigsäure und Fällen mit Weingeist erhalten. Der äusserst voluminöse Niederschlag wurde auf einem Saugfilter mit Weingeist ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet.

0,7489 g des lufttrockenen Salzes verloren im Luftstrome bei 100° 0,0527 g oder 7,03 %. 0,5081 g lufttrocknes Salz zum Schmelzen erhitzt, verloren 0,0739 g = 14,55 %.

In der Schmelze wurde das Alkali, wie oben beim metaphosphorsauren Lithion angegeben, bestimmt.

0,4342 g Subst. gaben 0,5955 g $\text{Li}\cdot\Theta\cdot\text{N}\Theta_2 = 29,81\% \text{Li}_2\Theta$. 0,5600 g des Nitrats mit Kieselguhr geglüht, gaben 0,4340 g $\text{N}_2\Theta_5 = 77,50\%$. (Rechnung für $\text{Li}\cdot\Theta\cdot\text{N}\Theta_2$ 78,26.)

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde die Substanz mit Soda zusammengeschmolzen und aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze die Phosphorsäure als Ammon-Magnesiumsalz abgeschieden.

0,6402 g gaben 0,7037 g $\text{Mg}_2\cdot\Theta_4\cdot\text{P}_2\Theta_3$.

		Rechnung	Gefunden
2 $\text{Li}_2\Theta$	60	29,71	29,81
$\text{P}_2\Theta_5$	142	70,29	70,31
$\text{Li}_4\cdot\Theta_4\cdot\text{P}_2\Theta_3$	202	100,00	100,12.

Der Wassergehalt des Salzes entspricht 2 At. (Rechn. 15,12 %), von denen das eine bei 100° entweicht. — Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das bei 100° getrocknete Salz ebenfalls Pyrophosphat, nicht etwa, wie man vermuthen dürfte, Zweidrittel-Orthophosphat ist.

Hannover, Laboratorium der techn. Hochschule, Juli 1879.

*) Kraut: Ann. d. Chem. Pharm. 182, 169.