

VI. *Ueber das phosphorsaure Natron-Lithion;
von C. Rammelsberg.*

Vor zwölf Jahren beschrieb ich eine Reihe von Versuchen über das phosphorsaure Natron-Lithion ¹⁾ und kam zu dem Resultat, es sey eine isomorphe Mischung der Drittel-Phosphate beider Basen, $(\text{Li}, \text{Na})^3 \ddot{\text{P}}$, in welcher das Verhältniß dieser letzteren ein sehr schwankendes sey, so dafs das Salz zur Bestimmung des Lithions sich nicht eigene. Zugleich schlug ich vor, die Chlorüre von Natrium und Lithium durch eine Mischung aus Aether und Alkohol zu trennen.

In einem neuerlich erschienen Aufsatz ²⁾ sucht Mayer zu beweisen, dafs das phosphorsaure Natron-Lithion überhaupt nicht existire, und dafs unter den zu seiner Darstellung angegebenen Umständen immer nur drittelphosphorsaures Lithion, $\text{Li}^3 \ddot{\text{P}}$, erhalten werde.

Es ist keine angenehme Aufgabe, die Wahrheit der Thatsachen gegen unreife und leichtfertige Räsonnements zu vertheidigen. Mayer erklärt das phosphorsaure Natron-Lithion für nicht vorhanden, weil er bei seinen Versuchen dasselbe nicht erhielt. Dergleichen begegnet Anfängern nicht selten, weil es ihnen an der erforderlichen Umsicht fehlt.

Bei sechs verschiedenen Darstellungen fand ich 8 bis 28 Proc. Natron in dem Salze, von denen Mayer glaubt, dafs sie wegen mangelhaften Auswaschens (als Carbonat oder Phosphat) zurückgeblieben waren. Sehr kleine Mengen Kohlensäure waren oft wahrzunehmen, ich liefs sie jedoch unberücksichtigt, da man nicht entscheiden kann, ob sie an Lithion oder Natron gebunden sind. Indem damals zur Bestimmung der Phosphorsäure fast nur die Fällung durch Chlorcalcium anwendbar erschien, fielen die Resul-

1) Diese Annalen Bd. 66, S. 86.

2) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 98. S. 193.

tate nicht immer scharf aus, die Summe der Bestandtheile ergab oft einen Ueberschufs. Deswegen, und um die Angaben von Mayer zu prüfen, habe ich den Gegenstand von neuem untersucht.

Wird eine Auflösung von leichtlöslichem *einfach* phosphorsaurem Lithion mit kohlensaurem Natron kalt vermischt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, während die Flüssigkeit phosphorsaures Natron enthält. Eine Probe dieses Niederschlages, nicht vollständig ausgewaschen, gab:

		Sauerstoff
Kohlensäure	0,78	0,57
Phosphorsäure	61,37	34,40
Lithion	32,52	17,90
Natron	1,48	0,37
Wasser	3,85	3,42
	<u>100.</u>	

Das Lithion wurde aus der Differenz bestimmt. Zieht man die kleine Menge Kohlensäure als Lithioncarbonat, das Natron als $\text{Na}^2\ddot{\text{P}}$ ab, so verhält sich in dem Lithionphosphat der Sauerstoff von Basis, Säure und Wasser gleich 2,6 : 5 : 0,5, was entweder $(2\text{Li}^2\ddot{\text{P}} + 3\text{Li}^3\ddot{\text{P}}) + 2\frac{1}{2}\text{aq}$, oder $(\text{Li}^2\ddot{\text{P}} + \text{Li}^3\ddot{\text{P}}) + \text{aq}$ ist. Im letzteren Fall wäre dies ein anderes Hydrat des von mir früher beschriebenen Doppelsalzes beider Phosphate¹⁾.

Die Darstellung des phosphorsauren Natron-Lithions erfolgte aus Chlorlithium, phosphorsaurem und etwas kohlensaurem Natron, und wurde das Ganze, wie Berzelius schon vorschrieb, und auch bei meinen älteren Versuchen geschah, *zur vollständigen Trockne eingedampft*, worauf die Masse mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen wurde, bis das Waschwasser nur noch wenig auf Phosphorsäure reagirte. Zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellte Proben enthielten, nachdem sie über Schwefelsäure einige Zeit getrocknet worden:

1) Siehe meine Abhandlung über die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Lithion in diesen Annalen Bd. 76, S. 261.

	1	Sauerstoff	2	Sauerstoff
Kohlensäure	1,08	0,80	1,37	0,99
Phosphorsäure	54,39	30,49	55,72	31,23
Lithion	23,25	12,80	26,89	14,80
Natron	20,36	5,22	14,89	3,82
Wasser	2,00		1,64	
	<u>101,08</u>		<u>100,51</u>	

Zieht man die Hälfte des Sauerstoffs der Kohlensäure vom Sauerstoff der Basen ab, so verhält sich in dem Phosphat der Sauerstoff der Phosphorsäure zu dem der Basen in:

$$1 = 30,49 : 17,62 = 5 : 2,9$$

$$2 = 31,23 : 18,12 = 5 : 2,9$$

$$\text{oder} = 5 : 3.$$

Beide Proben waren mithin $(\text{Li}, \text{Na})^3 \ddot{\text{P}}$, und zwar $1 = 3 \text{Na}^3 \ddot{\text{P}} + 7 \text{Li}^3 \ddot{\text{P}}$; $2 = \text{Na}^3 \ddot{\text{P}} + 4 \text{Li}^3 \ddot{\text{P}}$. Ich halte es für wahrscheinlich, daß in ihnen eine feste isomorphe Mischung, welche sich grofsentheils erst beim Eindampfen der Flüssigkeit bildet, mit variablen Mengen drittelphosphorsauren Lithions gemengt ist, wofür der geringe Wassergehalt spricht. Vielleicht ist jene gleich $\text{Na}^3 \ddot{\text{P}} + \text{Li}^3 \ddot{\text{P}}$.

Zur Analyse dieser Niederschläge diente folgende Methode: Die Substanz wurde im Geiflsler'schen Apparate durch Salpetersäure zersetzt, um die Kohlensäure zu bestimmen. Die Auflösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, ein wenig Salmiak hinzugefügt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit Schwefelsäure und Alkohol digerirt, und die Phosphorsäure durch Magnesialösung gefällt. Das Filtrat vom phosphorsauren Bleioxyd wurde mit überschüssiger Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, und Natron und Lithion als neutrale Sulfate gewägt. Mittelst Chlorbaryum zerlegt, wobei die Bestimmung der Schwefelsäure sogleich über das Vorhandenseyn des Natrons entscheidet ¹⁾, und nach

1) Schwefelsaures Lithion enthält 73,38 Proc. Säure; das schwefelsaure Salz des oben erwähnten Niederschlages gab 73,23 Proc., die Sulfate aus dem phosphorsauren Natron-Lithion in 2 gaben 68,58 Proc. Säure.

Beseitigung des Barytüberschusses durch kohlensaures Ammoniak, wurden dieselben in Chlorüre verwandelt, mit etwas Salmiak schwach geglüht, und mit Aether-Alkohol ausgezogen. Es bedarf kaum der Erwähnung, daß das, was letzterer ungelöst liefs, durch besondere Prüfung als reines Chlornatrium, frei von Lithion, Phosphorsäure und Kohlensäure, erkannt wurde. Die Einwürfe Mayers gegen diese Trennungsweise beider Alkalien sind ebenso unbegründet, als seine Methode, die Phosphate des Lithions durch Barytwasser zu zerlegen, sich brauchbar erweist. Man behält dann stets Phosphorsäure in der Flüssigkeit.

VII. *Analyse des Zirkons aus Buncombe County, North Carolina; von Dr. Charles F. Chandler.*

Das Material für diese Untersuchung verdanke ich Hrn. H. Rose, welchem es von Hrn. Shepard zugesandt worden war. Es bestand aus einer Menge mehr oder weniger zerbrochener und vollkommen von Gangart freier Krystalle, von blafs chocoladenbrauner Farbe, welche Combinationen eines Quadratoctaëders mit dem ersten quadratischen Prisma darstellen. Die meisten dieser Krystalle waren parallel mit dem quadratischen Prisma gespalten, so daß sie ein vollkommenes Ende zeigten. Die Octaëderflächen waren glatt und sehr glänzend mit diamantartigem Glanze, während die des Prisma uneben und weniger glänzend waren. Die Krystalle waren rissig, leicht zerbrechlich, und nur schwach an den Kanten durchscheinend. Der frische Bruch zeigte oft rothe Stellen, welche ihnen das Ansehen eines zersetzten Minerals gaben. Das specifische Gewicht war bei verschiedenen Krystallen sehr verschieden von 4,543 bis 4,607. Diefs rührt ohne Zweifel von