

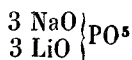
Ueber das phosphorsaure Natron-Lithion und die quantitative Bestimmung des Lithions;

von *W. Mayer.*

Berzelius beschrieb zuerst bei seiner Untersuchung der Mineralwasser von Karlsbad eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion, die seit dieser Zeit das Interesse der Chemiker erregte, weil sie eines der wenigen Mittel war, um die Gegenwart des Lithions in grossen Mengen von Salzen der beiden andern fixen Alkalien zu erkennen. Der berühmte schwedische Chemiker nahm an, gestützt auf *eine* in Poggendorff's Annalen *) veröffentlichte Analyse dieses Salzes, dafs in demselben auf ein Atom Phosphorsäure ein Aequivalent Natron und ein Aequivalent Lithion enthalten wäre. Findet in der That dieses Verhältnifs von Basen zur Säure statt, so mufs beim Glühen pyrophosphorsaures Salz zurückbleiben.

Das phosphorsaure Natron-Lithion hat man lange Zeit auch zur quantitativen Trennung des Lithions von den übrigen Alkalien benutzt, bis Rammelsberg **) eine Reihe von Versuchen über die Constitution dieses Salzes und seine Anwendung in der quantitativen Analyse veröffentlichte, deren Resultat folgendes war :

„Das phosphorsaure Natron-Lithion, wie es sich in meinen (Rammelsberg's) Versuchen gebildet hat, war unter allen Umständen



Natron und Lithion sind darin ohne Zweifel isomorph. Da sich die beiden Alkalien aber in den verschiedensten Verhältnissen vertreten, so ist die Menge dieses Doppelsalzes

*) Pogg. Ann. IV, 245.

*) Pogg. Ann. LXVI, 79.

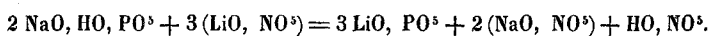
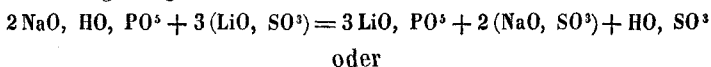
bei jedem Versuch eine andere. Zur analytischen Bestimmung des Lithions ist es deshalb ganz unbrauchbar.“

Bei Gelegenheit der Bearbeitung einer Methode zur Darstellung von Lithion aus Triphyllin machte Herr Professor v. Liebig die Beobachtung, dafs, wenn man die Lösung eines Lithionsalzes mit phosphorsaurem Natron unter Zusatz von so viel kohlensaurem Natron zur Trockne abdampft, dafs die Flüssigkeit nach dem Uebergiefsen mit Wasser stark alkalisch reagirt, oder von einer Lösung von kohlensaurem Lithion mit phosphorsaurem Natron, man ein Salz erhält, was auch nach langem Auswaschen mit Säuren braust, ein Salz, was kohlen-saures Lithion enthält. Diefs, so wie die von dem Berzelius'schen so sehr abweichenden Resultate, welche Rammelsberg erhalten hatte, gaben Veranlassung, die Bildung und Zusammensetzung des fraglichen Salzes einer abermaligen Untersuchung zu unterwerfen.

Versetzt man die wässerige Lösung irgend eines Lithionsalzes mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron (2 NaO , HO , $\text{PO}^5 + 24 \text{ aq.}$), so bleibt die Flüssigkeit im Anfang klar; je nach der Concentration entsteht nach kürzerer oder längerer Zeit eine Trübung, die aber nur sehr langsam zunimmt. Bei ziemlich grofser Verdünnung tritt gar keine Trübung ein. Erhitzt man dagegen zum Kochen, so entsteht sofort, wenn die Quantität von gelöstem Lithion nicht sehr klein ist, ein weifser, krystallinischer Niederschlag, der so schwer ist, dafs er rasch zu Boden sinkt. Dieser Niederschlag ist dreibasisch-phosphorsaures Lithion mit 3 Aequivalenten Lithion, 3 LiO , PO^5 . Die über demselben stehende Flüssigkeit reagirt sauer, und giebt, mit caustischem Ammoniak im Ueberschufs versetzt, in der Regel auf's Neue einen Niederschlag; immer aber dann, wenn man sie mit Aetznatron neutralisirt und dann mit Ammoniak versetzt. In verdünnten Flüssigkeiten wird derselbe erst nach längerem

Stehen in der Wärme sichtbar. Dieser zweite Niederschlag hat die gleiche Zusammensetzung, wie der erste; er ist ebenfalls $3 \text{ LiO}, \text{ PO}^5$. Dampft man die Lösung eines Lithionsalzes, dessen Säure bei der Temperatur des Wasserbades flüchtig ist, mit einem Ueberschuß von phosphorsaurem Natron zur Trockne ab, so erhält man ein Salzgemenge, was häufig schon bei einmaligem, stets aber, wenn man das Abdampfen unter Erneuerung des Wassers wiederholt, neutral reagirt. Mit Wasser übergossen bleibt ein weißes, krystallinisches Salz ungelöst, das wiederum $3 \text{ LiO}, \text{ PO}^5$ ist. Auf diese Weise dargestellt enthält das Salz leicht, wie es die Art der Darstellung mit sich bringt, eine gewisse Menge Phosphorsäure mehr, als die Formel verlangt, ein Umstand, der sich leicht vermeiden läßt, indem man beim zweiten Abdampfen ein wenig Aetznatron zusetzt, so daß die Flüssigkeit beim Wiederauflösen schwach alkalisch reagirt.

Der Vorgang dieser Umsetzungen wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :



Das dritte Aequivalent Salpetersäure geht beim Abdampfen weg. Neutralisirt man dieß dritte Aequivalent Säure nicht mit Aetznatron, sondern mit kohlensaurem Natron, so erhält man nur dann reines phosphorsaures Lithion, wenn man gerade so viel kohlensaures Natron zugesetzt hat, als der freigewordenen Säure entspricht. Jedes Mehr hat beim Abdampfen zur Trockne Bildung von kohlensaurem Lithion zur Folge, was dem phosphorsauren Lithion beigemischt ist, und durch Auswaschen, namentlich wenn seine Menge einige Procente übersteigt, kaum entfernt werden kann. Kocht man die mit phosphorsaurem Natron versetzte Lösung eines Lithionsalzes nur, ohne zur Trockne zu bringen, und neutralisirt die freier-

dende Säure mit kohlensaurem Natron, so ist ein Ueberschuß desselben von nicht so bemerkbarem Einfluß, wie es durch die Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren und kohlensauren Lithions bedingt ist. Immer aber entsteht eine kleine Quantität von kohlensaurem Lithion. Beim Kochen von reinem phosphorsaurem Lithion mit einer nicht zu verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron wird einerseits eine gewisse Menge von kohlensaurem Lithion, andererseits eine äquivalente Menge von phosphorsaurem Natron gebildet.

Es ist mir, wie man sieht, nicht gelungen, nach der von Berzelius und Rammelsberg beschriebenen Weise eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Natron mit phosphorsaurem Lithion zu erhalten. Dieses höchst auffallenden Resultates wegen habe ich die Versuche viele Dutzende mal wiederholt und die relativen Mengen von Lithionsalz, phosphorsaurem Natron und kohlensaurem oder caustischem Natron in der verschiedensten Art variirt. Nicht ein einziges mal war ich so glücklich, ein Salz zu erhalten, was nach *gehörigem* Auswaschen mit Wasser, oder mit Wasser und Ammoniak, noch Natron enthalten hätte; wohl aber hatte ich Gelegenheit zu beobachten, daß es, besonders bei größeren Mengen, nicht ganz leicht ist, die letzten Spuren von phosphorsaurem Natron aus dem Lithionsalze auszuwaschen. *Ich erhielt bei allen meinen Versuchen immer dreibasisch-phosphorsaures Lithion mit 3 Aeq. LiO, oder, unter den besprochenen Verhältnissen, ein Gemenge dieses Salzes mit kohlensaurem Lithion.*

Es wurden nun alle Versuche mit dem Unterschied wiederholt, daß ich statt des phosphorsauren Natrons phosphorsaures Kali oder Phosphorsäure und caustisches oder kohlensaures Kali anwendete. Ich erhielt bei gleichen Verhältnissen ganz dieselben Salze, wie bei der Anwendung von Natronverbindungen. Die Angabe, welche sich auch in H. Rose's

ausgezeichnetem Handbuch der analytischen Chemie *) findet, daß phosphorsaures Kali in den Auflösungen der Lithionsalze selbst beim Kochen keinen Niederschlag hervorbrächte, und daß nach dem Abdampfen von phosphorsaurem Kali mit Lithionsalzen sich alles wieder löse, ist unrichtig, wie sich jeder durch einen einfachen Versuch überzeugen kann.

Es scheint, daß man die Versuche, auf welche sich obige Angaben stützen, mit verdünnten Lösungen von Lithionsalzen mit nicht flüchtiger Säure gemacht hat, weil Rose ausdrücklich hervorhebt, daß dann, wenn man Ammoniak hinzufügt, ein Niederschlag entstehe. Es geht daraus hervor, daß nur die Gegenwart von freier Säure die Entstehung eines Niederschlags verhindert hat.

Modificirt man die Versuche in der Weise, daß man statt eines fixen Alkalis Ammoniak und die entsprechenden Ammoniakverbindungen anwendet, so erhält man wieder die gleichen Resultate, bei einem Ueberschuß von Alkali immer 3 LiO , PO^5 . Es kommen jedoch drei Umstände dabei in Betracht. Einmal die Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks, die der Grund ist, daß dem phosphorsauren Lithion kein kohlensaures beigemischt ist, dann der fortwährende Verlust von Ammoniak beim Abdampfen einer Lösung von phosphorsaurem Ammoniak — ein Uebelstand, der sich dadurch umgehen läßt, daß man beim Lösen Aetzammoniak hinzufügt und längere Zeit in der Wärme stehen läßt —, und endlich die große Löslichkeit des phosphorsauren Lithions in Ammoniaksalzen. Berzelius macht bereits in seiner oben angeführten Abhandlung darauf aufmerksam, daß ein größerer Gehalt von Lithion erfordert wird, wenn man mit Ammoniak und Phosphorsäure operirt, damit sich etwas von dem unlöslichen Doppelsalze bildet, als wenn man Natron und Phos-

*) H. Rose, Handbuch, 5. Aufl., I, 17.

phorsäure anwendet; er schreibt dieß dem Verfliegen von Ammoniak und dem Ueberschuß von Säure zu. Er scheint die größere Löslichkeit des vermeintlichen Doppelsalzes in Ammoniaksalzen nicht gekannt zu haben. Er wendete aus obigem Grunde später eine Mischung von reiner Phosphorsäure und *wenig* kohlensaurem Natron an. Er hebt nicht hervor, daß die Flüssigkeit einen Ueberschuß von kohlensaurem Natron enthalten müsse, er neutralisirte sie wahrscheinlich nur durch dieses Salz.

Im dritten Bande seines Lehrbuches beschreibt Berzelius*) eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Lithion mit phosphorsaurem Ammoniak. Er sagt nichts über das atomistische Verhältniß der Basen unter einander und zur Säure in diesem Salz; Niemand hat bis jetzt eine Analyse desselben veröffentlicht. Berzelius führt an, daß das Salz im Ansehen der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde gleiche, leicht schmelze und Ammoniak verliere. Ich konnte diese Verbindung eben so wenig erhalten, wie die von phosphorsaurem Lithion mit phosphorsaurem Natron. Das fragliche Salz ist dreibasisch-phosphorsaures Lithion mit 3 Aeq. Lithion.

Es bildet sich deshalb nicht bei Gegenwart von überschüssiger Phosphorsäure, oder in zu verdünnter Lösung, weil das phosphorsaure Lithion in freier Säure und in Ammoniaksalzen so viel löslicher ist.

In einer neueren Arbeit über die Verbindungen des Lithions mit der Phosphorsäure beschreibt Rammelsberg**) ein „Doppelsalz von dreibasisch- und zweibasisch-phosphorsaurem Lithion“ von der Formel $3 \text{ LiO}, \text{ PO}^5 + 2 \text{ LiO}, \text{ HO}, \text{ PO}^5 + 2 \text{ aq.}$ Ich habe Chlorthium mit phosphorsaurem und etwas freiem Ammoniak versetzt und neutrales dreibasisch-

*) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., III.

**) Pogg. Ann., LXXVI, 261.

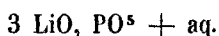
phosphorsaures Lithion erhalten. Ich kann das fragliche Salz für nichts weiter halten, als für ein Gemenge zweier Salze, dessen Zusammensetzung zufällig mit der angeführten Formel stimmte. Eben so gut kann das Salz $3 (3 \text{ LiO}, \text{PO}^5, \text{aq.}) + \text{LiO}, 2 \text{ HO}, \text{PO}^5$ gewesen sein; die gefundene Menge von Lithion und Phosphorsäure stimmt mit dieser Formel besser, als mit der von Rammelsberg aufgestellten :

	gefunden	berechnet	
		Rammelsberg	Mayer
LiO	30,62	29,82	30,53
PO ⁵	59,70	59,02	60,01
HO	11,09	11,16	9,45
	<hr/> 101,41		

Bei 200° verliert das Salz 10,3 pC. Wasser; aus der Differenz der gefundenen Summe von LiO und PO⁵ und von 100 berechnet sich der Wassergehalt zu 9,68 pC. Ein krystallinisches Salz von bestimmter Zusammensetzung muß man unter denselben Umständen stets wieder erhalten; mir ist das nicht gelungen und Rammelsberg selbst scheint nur Salz von einer Darstellung analysirt zu haben. Am angeführten Orte sind zwei Arten der Darstellung des neutralen dreibasisch-phosphorsauren Lithions ($3 \text{ LiO}, \text{PO}^5$) beschrieben : 1) durch Zusatz von reinem und phosphorsaurem Ammoniak zu in überschüssiger Essigsäure gelöstem kohlen-saurem Lithion, 2) durch Vermischen der neutralen Lösung eines Lithionsalzes mit phosphorsaurem Ammoniak, welche sich in Nichts von der Darstellungsweise des in Rede stehenden Doppelsalzes unterscheiden, als dafs ausdrücklich die Gegenwart von freiem Ammoniak in der Flüssigkeit hervor-gehoben wird, in welcher sich ein Salz mit größerem Phos-

phorsäuregehalt gebildet hat! Das ist ein Räthsel, was ich nicht zu lösen verstehe *).

Das dreibasisch-phosphorsaure Lithion stellt durch gelindes Erwärmen allmähig gebildet ein weißes, schweres, körniges Krystallpulver dar. Bei 300facher Vergrößerung sieht man linsenförmige Körner, die mehr oder minder deutlich radial gestreift sind; Bruchstücke haben ein fächerartiges Ansehen. An die unebenen, mit dem Glasstab geritzten Stellen eines Glases setzen sich diese durchsichtigen Körner sehr fest an, ebenso wie die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, der sie überhaupt im Ansehen sehr gleichen. Sie haben die Formel



Das eine Aequivalent Krystallwasser entweicht bei 100° vollständig, selbst unter 100° beginnt der Wasserverlust. In wohlausgebildeten, meßbaren Krystallen konnte ich das Salz nicht erhalten **).

*) Die von Rammelsberg gebrauchten Bezeichnungsweisen der Salze

3 LiO, PO⁵ dreibasisch-phosphorsaures Lithion,
 2 LiO, HO, PO⁵ zweibasisch- " "
 LiO, 2 HO, PO⁵ einbasisch- " "

sind unrichtig. Alle drei Salze enthalten dreibasische Phosphorsäure, sie unterscheiden sich nur durch ihren Gehalt an fixer Basis.

- **) 1) 0,3784 Grm. Substanz gaben bei 30° getrocknet 0,0274 HO,
 2) 0,8170 " derselben Substanz gaben 1,0764 LiO, SO³ und
 0,7324 2 MgO, PO⁵,
 3) 0,9022 " Substanz von anderer Darstellung gaben lufttrocken
 0,0688 HO.

	Aeq.	berechnet	gefunden	
LiO	3	35,16	35,11	—
PO ⁵	1	57,58	57,05	—
HO	1	7,26	7,24	7,60.

Das Salz, welches zu den vorstehenden Analysen diente, zeigte unter dem Mikroskop durchweg krystallinische Structur. Es rollt in trockenem Zustande auf dem Papier wie Sand.

Durch rasches Abdampfen, namentlich bei Gegenwart von überschüssigen fixen Alkalien, erhalten, kann man auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Structur wahrnehmen; man erhält auf diese Weise ein leichtes, weißes Pulver, das stark an den Fingern haftet. Das dreibasisch-phosphorsaure Lithion löst sich in 2539 Theilen reinem Wasser und in 3920 Theilen ammoniakhaltigem Wasser bei mittlerer Temperatur*). Es ist sehr viel leichter löslich in Wasser, was Ammoniaksalze enthält. Wird aus einer solchen Lösung das Ammoniak durch ein fixes Alkali verjagt, so erhält man eine Abscheidung von phosphorsaurem Lithion.

Rammelsberg betrachtet Natron und Lithion als isomorph und glaubt, daß darin die Ursache der Mengung nach allen Verhältnissen liege. „Aber“, sagt Berzelius in seinem Jahresbericht**), „das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser und das basische schmeckt ätzend alkalisch. Die Isomorphie kann nicht die Ursache sein, daß es fast unlöslich wird und aufhört caustisch zu schmecken.“ Durch Kochen oder Abdampfen von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron mit kohlen-saurem Natron erhält man bekanntlich kein phosphorsaures Natron mit 3 Aequivalenten fixer Basis, es krystallisirt stets aus solcher Lösung das Salz mit 2 Aequivalenten Natron. Dasjenige mit 3 Aequivalenten Natron erhält man nur durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron, oder durch Kochen mit Aetznatron. Es sind also hier nicht einmal die Bedingungen gegeben, unter denen sich das Natronsalz bilden kann, was mit dem phosphorsauren Lithion das vermeintliche Doppelsalz bilden soll.

In den von Rammelsberg mitgetheilten Analysen seiner natronhaltigen Salze verhält sich der Sauerstoffgehalt

*) Die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Kochen nicht.

**) Berzelius, Jahresbericht XXVI, 219 (1847).

der Basen zu dem der Säure zwar sehr nahezu wie 3 : 5; aber, abgesehen davon, dafs Analysen von Substanzen, in denen nur drei Körper zu bestimmen sind und deren Summen nichts desto weniger zwischen 98,6 und 104,5 schwanken, durchaus nicht geeignet sind, solche Verhältnisse zu begründen, ist der Umstand bemerkenswerth, dafs die gefundene Menge des Sauerstoffs der Basen fünf mal unter sechs Fällen gröfser ist, als dem Verhältnifs 3 : 5 entspricht. Dies wird noch augenfälliger, wenn man erwägt, dafs unter diesen fünf Fällen drei sind, in denen die Menge der Säure durch mangelhaft ausgeführte Analyse um mehrere Procente zu hoch ausgefallen ist. Das Wachsen der ersten Ziffer dieses Verhältnisses kann nur herrühren von einem Gehalte der Salze an kohlensaurem Alkali. Das Alkali allein wurde gewogen, die Kohlensäure blieb unberücksichtigt, man hat ihre Gegenwart übersehen. Wenn den Salzgemengen Rammelsberg's durch kalkhaltige Phosphorsäure etwas phosphorsaurer Kalk beigemischt war, so vermehrt diefs die Summe der Analyse bei dem eingehaltenen Verfahren um nichts, es drückt sie im Gegentheil herab, weil der Kalk des phosphorsauren Kalkes nicht in Rechnung kommt. Es fällt nur der Phosphorsäuregehalt gegenüber den Basen zu hoch aus. Der Ueberschufs in den Analysen kann, wie jeder sieht, nur von einer Beimengung von kohlensaurem Kalk herrühren.

Da man aus Gemengen von Lithion-, Natron- und Kalisalzen unter Beobachtung gewisser Bedingungen stets dreibasisch-phosphorsaures Lithion erhalten kann und da dasselbe ziemlich schwer löslich in mit Ammoniak versetztem Wasser ist, so versuchte ich, diefs Salz zur quantitativen Trennung des Lithions von den beiden anderen Alkalien anzuwenden. Man dampft die Lösung der Alkalien mit phosphorsaurem Natron*) zur Trockne ein, und erhält durch vorsichtigen

*) »Zu diesem Zwecke mufs das phosphorsaure Natron mit kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft und umkrystallisirt werden,

Zusatz von verdünnter, reiner Natronlauge die Flüssigkeit während des Abdampfens bei schwach alkalischer Reaction. Die trockene Salzmasse übergießt man mit so viel Wasser, als zum Lösen bei gelindem Erwärmen erforderlich ist, setzt, wenn sie nicht entschieden alkalisch reagirt, einige Tropfen Natronlösung und dann ein dem Wasser gleiches Volumen Aetzammoniak zu. Man läßt in gelinder Wärme stehen, filtrirt nach zwölf Stunden ab und wäscht mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen Wasser und Ammoniak aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit und das erste Waschwasser dampft man nochmals ab und behandelt den Salzurückstand wie oben. Man erhält dann meist noch eine kleine Quantität Lithionsalz, das bei gut ausgeführter Operation 1,5 pC. der ganzen Menge des gefundenen Salzes nicht übersteigt. Durch abermals wiederholtes Abdampfen erhält man kein Salz mehr, wie mich zahlreiche Versuche und die Resultate der Gewichtsbestimmungen lehrten. Eben so vollständig wird ein Lithionsalz in unlösliches phosphorsaures Lithion übergeführt, wenn man seine Lösung mit phosphorsauerm Natron unter Zusatz von sehr wenig Aetznatron einige Zeit in der Platinschale kocht, dann Ammoniak hinzufügt und über Nacht stehen läßt. Bei quantitativen Bestimmungen ist jedoch das Stofsen sehr mißlich, was durch den schweren, körnigen Niederschlag verursacht wird. Das Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser muß ziemlich lange fortgesetzt werden, um sicher zu sein, daß die Kali- und Natronsalze vollständig entfernt sind. Der Verlust an Lithionsalz ist dabei ein sehr geringer. Ein Beweis, daß das erhaltene phosphorsaure Lithion rein ist, liegt darin, daß es bei nicht *sehr* heftigem und andauerndem Rothglühen im Platintiegel nicht zusammenbackt;

damit man sicher ist, daß es keine phosphorsauen Erdsalze enthalte.“ Berzelius.

man muß es mit dem Draht zerdrücken und umrühren können.

Ist die Menge des Lithions in einem Salzgemenge im Vergleich zu der des Kalis und Natrons sehr klein, wie z. B. in Mineralwässern, so entfernt man durch Zusatz von absolutem Alkohol zu der möglichst concentrirten Lösung der Salze den größeren Theil der Kali- und Natronverbindungen. *) Unter Umständen muß dieß Verfahren wiederholt werden. Ein zu großer Ueberschuß dieser Salze ist nämlich deshalb mißlich, weil man dann zu viel Wasser beim Wiederauflösen anwenden muß und dadurch unvermeidlich ein Verlust an Lithion entsteht. Bei dieser Behandlung darf das Lithion nicht als schwefelsaures Salz zugegen sein, weil dasselbe sehr wenig in Weingeist löslich ist, während Chlor-, Brom- und Jodlithium, sowie salpetersaures Lithion bekanntlich so leicht darin löslich sind.

Betrachtet man das eben beschriebene Verfahren und die Resultate, welche mit demselben erhalten wurden, so läßt sich nicht verkennen, daß dasselbe den beiden Anforderungen, die man an eine gute analytische Methode stellt — große Genauigkeit bei leichter Ausführung — nicht genügend entspricht. Aber ich glaube, daß die Ausführung leichter ist, als nach der von Rammelsberg vorgeschlagenen Methode, und daß die Resultate eben so genau, wenn nicht genauer, sind.

Rammelsberg wendet zur Trennung des Lithions von den beiden anderen fixen Alkalien die Behandlung der Chlorüre mit einem Gemisch von gleichen Volumina's wasserfreiem Alkohol und Aether an. Diese Methode giebt insofern ziem-

*) Bei der Analyse der lithionhaltigen Mineralien ist dieß nicht nöthig, weil der Lithiongehalt nicht so klein ist im Vergleich zu dem Kali- oder Natrongehalt.

lich genaue Resultate, als nur eine sehr unbedeutende Menge der Chlorüre des Kali's und Natrons von dieser Mischung aufgelöst wird. Sie ist aber nicht einfach und schließt operative Schwierigkeiten ein, die Veranlassung nicht unerheblicher Fehler sind.

Vor allem genügt ein einmaliges Ausziehen der Chlorüre nicht. In einem Versuch, den ich anstellte, löste ein Gemisch von gleichen Volumtheilen 96 procentigem Weingeist und 98 procentigem Aether 0,11 pC. Kochsalz, 100 Grm. 0,110 NaCl; Rammelsberg selbst erhielt statt 100 Kochsalz nur 98,67. Dieser Fehler wird dadurch gröfser, dafs die Quantität des zu bestimmenden Chlorkaliums meistens kleiner, oft sehr viel kleiner ist, als die des Kochsalzes. Wenn man die Chlorüre im Platingefäfs zur Trockne eindampft und schliesslich bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, so erhält man eine alkalisch reagirende Salzmasse. Chlorkalium verliert, selbst wenn es bei möglichst niederer Temperatur und nur wenige Augenblicke geschmolzen wird, Chlor; es bildet sich unter Wasserzersetzung Aetzkalk, das theilweise in kohlensaures Kalk übergeht, und Salzsäure entweicht. Man kann das Chlorkalium an der atmosphärischen Luft, die Feuchtigkeit enthält, eben so wenig schmelzen, ohne dafs es Zersetzung erleide, wie das Chlormagnesium. Diese Reaction tritt selbst dann ein, wenn man ein Gemisch von Kochsalz und Chlorkalium über freiem Feuer einige Zeit nur so schwach erhitzt, dafs man den Boden des Platingefäßes bei Tageslicht kaum glühen sieht; die kleine Quantität von Wasser, welche die Salze noch enthalten, veranlafst sie. Man kann deshalb und wegen der auferordentlichen Begierde, mit der Chlorkalium Wasser anzieht, das Totalgewicht der Chloralkalien nicht genau bestimmen. Sie ungewogen, also vollständig in einen Kolben zu bringen, um sie darin mit Aether-Alkohol zu digeriren, ist eine Operation, die kaum ohne Verlust ausgeführt

werden kann. Man muß natürlich einige Tropfen Salzsäure zufügen, bis die alkalische Reaction verschwunden ist; Aetzlithion und kohlensaures Lithion sind nicht in Aether-Alkohol löslich. Endlich muß das Chlorlithium in schwefelsaures Salz verwandelt werden, um eine sichere Gewichtsbestimmung zu erhalten.

Ich lasse die analytischen Belege zur vorstehenden Arbeit am Schlusse folgen.

1. *Bildung von dreibasisch-phosphorsaurem Lithion mit drei Aequivalenten fixer Basis.*

Die Analyse der Lithionsalze wurde in folgender Weise ausgeführt :

Die Substanz wurde in Wasser vertheilt, erwärmt und tropfenweise so viel Salz- oder Salpetersäure zugefügt, bis sich alles gelöst hatte. Sodann wurde eine Lösung von reinem, krystallisirtem Aetzbaryt bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt, einige Stunden auf dem Sandbade digerirt, abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde der Ueberschuß des Baryts durch Schwefelsäure gefällt, die filtrirte Flüssigkeit in der Platinschale im Wasserbade abgedampft und geglüht, zuletzt in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, bis das Gewicht constant blieb. Den Salzrückstand löste man (in den namhaft gemachten Fällen) in Wasser, setzte etwas Salzsäure zu, fällte die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und bestimmte ihr Gewicht als schwefelsauren Baryt.

Den Niederschlag von phosphorsaurem Baryt mit kohlensaurem Baryt löste man in Salzsäure, setzte schwefelsaure Magnesia zu, filtrirte den schwefelsauren Baryt ab und fällte im Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — Aus der gefundenen Menge der Phosphorsäure

wurde in denjenigen Salzen, die kohlensaures Lithion enthielten, die Menge von Lithion berechnet, die mit der Phosphorsäure zu 3 LiO , PO^5 verbunden ist, der Rest des Lithions aber als kohlensaures Salz in Rechnung gebracht.

Schwefelsaures Lithion oder Chlorthium mit phosphorsaurem Natron zum Kochen erhitzt, Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen (1, a, b, c, 2, 3). Die abfiltrirte, saure Flüssigkeit, mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, gab auf's Neue einen Niederschlag (4). — Lithionsalz mit Phosphorsäure und Aetzkali bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und zum Kochen erhitzt (5). — Lithionsalz mit Phosphorsäure und Ammoniak, bis zur alkalischen Reaction, versetzt und zum Kochen erhitzt (6, 7).

Chlorthium und schwefelsaures Lithion mit überschüssigem phosphorsaurem und kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft, so daß die Flüssigkeit nach dem Wiederlösen und Abfiltriren vom Niederschlage stark alkalisch reagirte und mit Säuren heftig brauste (8, 9, 10, 11 und 12). — Chlorthium mit überschüssigem phosphorsaurem Natron und nur sehr wenig kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft, so daß die abfiltrirte Flüssigkeit mit Säuren wenig alkalisch reagirte und mit Säuren nicht brauste (13 und 14).

1. Substanz bei 150° getrocknet :

- | | | | |
|-----------|------------------------------|-------|--|
| a. 0,8371 | Subst. | gaben | 1,1824 LiO , SO^3 . |
| 1,1824 | LiO , SO^3 | „ | 2,5180 BaO , SO^3 . |
| b. 0,8318 | Subst. | „ | 1,1824 LiO , SO^3 . |
| c. 0,9216 | „ | „ | 1,3109 LiO , SO^3 . |
| 1,3109 | LiO , SO^3 | „ | 2,7765 BaO , SO^3 . |
| 0,9216 | Subst. | gaben | 0,8928 2 MgO , PO^5 . |

2. Substanz geglüht *).

- | | | | |
|--------|--------|-------|---------------------------------------|
| 1,5960 | Subst. | gaben | 2,2670 LiO , SO^3 . |
|--------|--------|-------|---------------------------------------|

*) Die zu den Analysen 2 -- 14 verwendete Substanz war geglüht.

	1,5960	Subst.	gaben	1,5550	2 MgO, PO ^s .
3.	0,7110	"	"	1,0100	LiO, SO ^s .
	0,7110	"	"	0,6900	2 MgO, PO ^s .
4.	0,8185	"	"	1,1380	LiO, SO ^s .
	0,8185	"	"	0,8004	2 MgO, PO ^s .
5.	0,7823	"	"	1,1105	LiO, SO ^s .
	0,7823	"	"	0,7598	2 MgO, PO ^s .
6.	1,5004	"	"	2,1322	LiO, SO ^s .
	1,5004	"	"	1,4650	2 MgO, PO ^s .
7.	0,7620	"	"	1,0744	LiO, SO ^s .
	0,7620	"	"	0,7396	2 MgO, PO ^s .
8.	1,1068	"	"	1,5591	LiO, SO ^s .
	1,5591	LiO, SO ^s	"	3,3126	BaO, SO ^s .
	1,1068	Subst.	"	1,0000	2 MgO, PO ^s .
9.	1,1215	"	"	1,6010	LiO, SO ^s .
	1,2170	"	"	1,1405	2 MgO, PO ^s .
10.	1,3435	"	"	1,9230	LiO, SO ^s .
	1,9230	LiO, SO ^s	"	4,0930	BaO, SO ^s .
	1,3435	Subst.	"	0,9740	2 MgO, PO ^s .
11.	0,9222	"	"	1,3034	LiO, SO ^s .
	1,3034	LiO, SO ^s	"	2,7890	BaO, SO ^s .
	0,9222	Subst.	"	0,8316	2 MgO, PO ^s .
12.	1,0650	"	"	1,5276	LiO, SO ^s .
	1,0650	"	"	0,8971	2 MgO, PO ^s .
13.	0,8098	"	"	1,1400	LiO, SO ^s .
	1,6402	"	"	1,5342	2 MgO, PO ^s .
14.	0,9890	"	"	1,3750	LiO, SO ^s .
	1,3750	LiO, SO ^s	"	2,9411	BaO, SO ^s .
	0,9890	Subst.	"	0,9762	2 MgO, PO ^s .

	1.			2.	3.	4.	5.	6.	7.
	a.	b.	c.						
LiO =	37,64	37,86	37,64	37,78	37,84	37,04	37,82	37,87	37,56
PO ^s =	—	—	61,75	62,11	61,87	62,22	61,79	62,24	61,87

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
LiO	35,10	36,44	28,68	35,04	32,59	37,26	37,04
PO ⁵	57,49	59,68	46,96	57,38	53,37	62,35	62,68
LiO	2,43	1,59	9,46	2,62	5,62	—	—
CO ²	3,68	2,37	14,32	3,96	8,51	—	—
	98,70	100,08	99,42	99,00	100,09.		

	Aeq.	berechnet	Mittel von 1 bis 7
LiO	3	37,91	37,67
PO ⁵	1	62,09	61,98.

Der Gehalt des schwefelsauren Alkali's an Schwefelsäure wurde gefunden :

	1a.	1c.	8.	10.	11.	14.
Schwefelsäure gefunden	0,8645	0,9618	1,1374	1,4053	0,9564	1,0098
Schwefelsäure berechnet	0,8673	0,9616	1,1436	1,4106	0,9561	1,0088.

Außer den hier mitgetheilten Analysen wurde noch eine Anzahl von Salzen anderer Darstellungen mit gleichen Resultaten ausgeführt ; ihre Anführung würde defshalb zwecklos sein. — Die Salze 1 bis 14 sind von 14 verschiedenen Darstellungen.

2. Bestimmung der Löslichkeit des dreibasisch-phosphorsauren Lithions in reinem, in Ammoniak haltendem und in Ammoniak und Salmiak haltendem Wasser.

Das zu den Löslichkeitsbestimmungen verwendete Salz wurde erhalten, indem man die Lösung von schwefelsaurem Lithion mit phosphorsaurem Natron und caustischem Ammoniak zum Kochen erhitzte, das Salz mit kochendem Wasser so lange auswusch, bis das ablaufende Wasser mit Chlorbaryum keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gab, dann in möglichst wenig Salzsäure löste, mit Wasser verdünnte, zum Kochen erhitzte, mit überschüssigem Ammoniak versetzte, abfiltrirte und abermals lange auswusch. — Zu 15, 19 und 20 Salz

von derselben Darstellung, zu 16, 17 und 18 jedesmal Salz von anderer Darstellung. — Löslichkeit des phosphorsauren Lithions in Wasser (15, 16). Löslichkeit desselben Salzes in einer Mischung von zwei Volumtheilen Wasser und einem Volumtheil caustischem Ammoniak von 0,965 sp. Gew. (17, 18, 19). Löslichkeit des phosphorsauren Lithions in derselben Mischung von Ammoniak und Wasser, a mit weniger, b mit mehr Salmiak versetzt (20). — Es wurde jedesmal das Salz mit der Flüssigkeit 10 bis 14 Tage unter sehr häufigem Umschütteln bei 15 bis 18° digerirt.

15.	45	Grm. Flüssigkeit	enthielten	0,0176	3 LiO, PO ⁵ .
	45	"	"	"	0,0178 "
16.	75	"	"	"	0,0296 "
17.	74,12	"	"	"	0,0174 "
18.	74,12	"	"	"	0,0190 "
19.	44,47	"	"	"	0,0124 "
	44,47	"	"	"	0,0117 "
20a.	75	"	"	"	0,0770 "
b.	75	"	"	"	0,2533 "

1 Theil 3 LiO, PO⁵ löst sich in 2539 Theilen Wasser

1 " " " " " 3920 " Wasser
und Ammoniak.

3. *Versuche über die Anwendbarkeit des phosphorsauren Lithions mit 3 Aeq. fixer Basis zur quantitativen Bestimmung des Lithions.*

Kohlensaures Lithion in neutrales schwefelsaures verwandelt, in Wasser gelöst, phosphorsaures Natron und wenig verdünntes Aetznatron zugefügt, zur Trockne abgedampft, mit Wasser übergossen, ein gleich großes Volum Ammoniak

hinzugefügt, in gelinder Wärme digerirt und nach 12 Stunden abfiltrirt (21, 22). Filtrat und erstes Waschwasser wurden jedesmal wiederum abgedampft, und wenn noch phosphorsaures Lithion erhalten wurde, dasselbe dem zuerst erhaltenen hinzugerechnet.

Kohlensaures Lithion in überschüssiger Salzsäure gelöst, dann phosphorsaures Natron und Aetznatron bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt und behandelt wie 21 und 22 (23, 24, 25). Die Quantität des gebildeten Kochsalzes überstieg in diesen drei Versuchen die des Chlorlithiums um das Mehrfache.

Wie oben behandelt, nur statt abzdampfen in der Platinschale gekocht unter Umrühren und dann mit Ammoniak versetzt (26).

Wie 23, 24 und 25 behandelt, nur statt Aetznatron Aetzkali angewendet (27).

Wie 27 behandelt, unter Zusatz einer Quantität von neutralem oxalsaurem Kali (28).

Schwefelsaures Lithion mit Phosphorsäure und Kali bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, zur Trockne abgedampft u. s. w. (29).

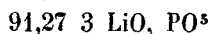
21.	1,3001	Grm. LiO , CO^2	gaben	1,3719	Grm. 3 LiO , PO^5 .
22.	1,4519	" "	"	1,5088	" "
23.	0,7196	" "	"	0,7580	" "
24.	0,9150	" "	"	0,9510	" "
25.	1,2107	" "	"	1,2646	" "
26.	1,1672	" "	"	1,2230	" "
27.	0,8604	" "	"	0,9018	" "
28.	1,6110	" LiO , SO^3	"	1,1236	" "
29.	1,3820	" "	"	0,9665	" "

Es wurden Lithion

	angewendet	gefunden
21.	0,5171	0,5202
22.	0,5775	0,5713
23.	0,2863	0,2874
24.	0,3643	0,3606
25.	0,4820	0,4794
26.	0,4643	0,4638
27.	0,3422	0,3419
28.	0,4296	0,4260
29.	0,3685	0,3664
	<hr/> 3,8318	<hr/> 3,8170

$$3,8318 : 3,8170 = 100 : 99,61.$$

Nach den vorliegenden Thatsachen kann der Grund, weshalb Rammelsberg bei seinen Versuchen, gewogene Mengen von Lithionsalzen in das vermeintliche Doppelsalz zu verwandeln, so sehr verschiedene Mengen dieses Salzes mit so wechselndem Natrongehalt gefunden hat, nur in der Anwendung des kohlensauren Natrons zur Neutralisation der Säure, hauptsächlich aber in nicht gehörigem Auswaschen der Salze gesucht werden. 100 Theile Chlorlithium lieferten ihm 143,6 — 89,0 phosphorsaures Natron-Lithion. 100 Theile Chlorlithium lieferten mir stets weniger als 100 Theile phosphorsaures Lithion, oder als ein Gemenge dieses Salzes mit kohlensaurem Lithion. Es ist dieß auch, wenn sich immer $3 \text{ LiO}, \text{PO}^5$ bildet, nicht anders möglich, denn



Die Schwankungen, die durch einen Gehalt an kohlensaurem Lithion hervorgebracht werden können, sind, wie man sieht, im Vergleich zu den so sehr verschiedenen Zahlen Rammelsberg's gering.