

## Über die Löslichkeit des Lithiumcarbonates in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Kohlendioxyddrucken und über die Eigenschaften solcher Lösungen

Von Otto Haehnel

(Eingegangen am 22. April 1937)

Das Verhalten des Lithiumcarbonates gegen wäßrige Kohlensäure und die Frage des Bestehens von doppelkohlensaurem Lithium ist schon vor vielen Jahren Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Troost<sup>1)</sup> z. B. hat bereits im Jahre 1857 festgestellt, daß bei gewöhnlicher Temperatur 100 ccm des mit Kohlendioxyd gesättigten Wassers 5,25 g Lithiumcarbonat zur Auflösung bringen, während sich davon in 100 ccm reinen Wassers nur 1,2 g auflösen. Nach J. Bewad s<sup>2)</sup> Untersuchungen vom Jahre 1884 enthält die normale, bei 18° C gesättigte Lithiumcarbonatlösung<sup>1</sup> auf 100 Teile Wasser 1,34 Teile  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und die unter reichlicher Zuführung von Kohlendioxydgas bei 13° C und Atmosphärendruck gesättigte Lösung auf 100 Teile Wasser 5,50 Teile Lithiumhydrocarbonat, das sind auf Lithiumcarbonat berechnet 2,99 Teile Salz. P. N. Raikow<sup>3)</sup>, der im Jahre 1904 Untersuchungen über die Einwirkung von Kohlensäure auf die Hydrate und Carbonate der Alkali-Erdalkalimetalle veröffentlicht hat, gibt an, daß die leichtere Auflösbarkeit von Lithiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser gegenüber der Löslichkeit in reinem Wasser eine längst bekannte Tatsache sei, von der bei der Reindarstellung des Salzes schon seit Jahren Gebrauch gemacht werde, und daß durch seine Versuche die Annahme von

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. (3) 51, 129 (1857).

<sup>2)</sup> Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1884, 379.

<sup>3)</sup> Chem. Ztg. (2) 28, 1248 (1904).

Goldammer<sup>1)</sup>, A. Müller<sup>2)</sup> und Brinkmann<sup>3)</sup>, nach der in wäßrigen, mit überschüssiger Kohlensäure versetzten Lösungen des neutralen Lithiumcarbonates das Lithium als saures Carbonat vorhanden ist, mehr als wahrscheinlich gemacht worden sei.

Alle diese älteren Schrifttumsangaben über die Löslichkeit des Lithiumcarbonates in kohlensäurehaltigem Wasser usw. sind unvollständig und bedurften der Nachprüfung, ganz besonders mit Rücksicht darauf, daß sie in quantitativer Beziehung teilweise sehr stark voneinander abweichen. In der vorliegenden Arbeit sind daher systematische Löslichkeitsversuche mit Lithiumcarbonat in Wasser unter zahlreichen, verschieden hohen Kohlendioxyddrucken bei Temperaturen, die sich über einen sehr ausgedehnten Temperaturbereich erstrecken, ausgeführt und die Eigenschaften der hierbei gewonnenen Lösungen studiert worden.

#### Apparatur und Arbeitsweise:

Die zu den Versuchen verwendete Apparatur und die eingehaltene Arbeitsweise sind dieselben, wie sie vom Verfasser bei seinen früheren Arbeiten über die Löslichkeit der Carbonate des Magnesiums, der Erdalkali- und der Schwermetalle<sup>4)</sup> benutzt worden sind. In einem Autoklaven von 20 cm Höhe und 8 cm Innendurchmesser, der einen Einsatz aus Platin hat, wurde das Ausgangsmaterial (käufliches  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) in wäßriger Aufschlemmung unter Kohlensäuredruck 1 Stunde lang in lebhafter Bewegung gehalten. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Absetzen der Flüssigkeit wurde durch das bis fast auf den Boden des Autoklaven hinabreichende Steigerrohr (aus Platin) ein Teilbetrag der Lösung zur quantitativen Bestimmung entnommen. Diese einfache Methode konnte auch hier, wie bei den früheren veröffentlichten Löslichkeitsversuchen mit Magnesium- und Calciumcarbonat, angewendet werden, weil die unter hohem Kohlendioxyddruck hergestellten gesättigten Lösungen, unter Atmosphärendruck gebracht, sich nicht sofort zersetzen, sondern ihre ursprüngliche

---

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle 27, 151 (1886).

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. (6) 15, 525 (1888).

<sup>3)</sup> Diss. Erlangen 1892 S. 19.

<sup>4)</sup> Dies. Journ. 107, 165 (1924); 108, 61 (1924).

Konzentration und ihr klares Aussehen noch einige Zeit unverändert beibehalten.

Genau ebenso wie bei den früheren Arbeiten wurde jede Versuchsreihe mit der Bestimmung der Löslichkeit unter dem höchsten zur Anwendung gelangenden Kohlendioxyddruck begonnen und die Löslichkeitswerte für die geringeren Drucke jeder Reihe in der Weise ermittelt, daß die unter dem höchsten Druck hergestellten gesättigten Lösungen durch Abströmenlassen eines Teiles des Kohlendioxydgases einem etwas geringeren Druck ausgesetzt und dann erneut 15 Minuten lang in lebhafter Bewegung erhalten wurden. Als Ausgangsdrucke wurden für die Versuche bei Temperaturen unter  $18^{\circ}$  C die zu den Versuchstemperaturen gehörenden Sättigungsdrucke der Kohlensäure gewählt. Die Löslichkeitsbestimmungen bei den Temperaturen über  $18^{\circ}$  C wurden unter  $\text{CO}_2$ -Drucken von 60 Atm. bis herab zu 1 Atm. ausgeführt.

Die quantitativen Bestimmungen der gelösten Salzmen gen wurden mit entnommenen Teilbeträgen von je 20–30 ccm ausgeführt und erfolgten in der Regel nach Waller<sup>1)</sup> durch Eindampfen der Lösungen mit Schwefelsäure und Wägen als Lithiumsulfat. Die ursprüngliche Absicht, den Lithiumcarbonatgehalt der Lösungen ausschließlich durch einfaches Eindampfen der Lösungen und Trocknen des Rückstandes bei etwa  $150^{\circ}$  C zu ermitteln, ist fallengelassen worden, weil Rosenheim und Reglin<sup>2)</sup> angegeben haben, daß die wäßrigen Lithiumcarbonatlösungen bei höheren Temperaturen Kohlendioxyd verlieren und sich in der Lösung annähernd das Molekülverhältnis: 1 Mol  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  : 1 Mol LiOH einstellt. Wie die Ergebnisse zahlreicher, nach der einfachen „Eindampfmethod e“ ausgeführten Bestimmungen jedoch zeigen, ist auch dieses Verfahren beim Vorliegen stärkerer Lösungen sehr wohl brauchbar. Die nach ihm erzielten Ergebnisse wichen von den gleichzeitig nach der Wallerschen Methode gewonnenen nur unerheblich ab. Bei Verwendung verdünnterer Lösungen, d. h. solchen mit weniger als 4%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Gehalt, betrug die Abweichung beider Werte voneinander im Höch stfalle 1,9%, bei Verwendung konzen-

<sup>1)</sup> Analyst 16, 209 (1891).

<sup>2)</sup> Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 120, 117 (1922).

trierterer Lösungen war sie sehr viel geringer, im Höchsthfalle betrug sie hier nur 0,5%.

Löslichkeit des Lithiumcarbonates bei 0° und 18° C unter CO<sub>2</sub>-Drucken von 1—34 Atm. bzw. 1—54 Atm.

Wie die in der Tabelle 1 zusammengestellten Löslichkeitswerte zeigen, nimmt die Löslichkeit des Lithiumcarbonates in kohlen säurehaltigem Wasser bei 0° C mit steigendem Kohlen säuredrucke von 7,69% unter 1 Atm. auf 10,83% unter 8 Atm. zu. Bei weiterer Drucksteigerung über 8 Atm. hinaus bis zum Sättigungsdruck der Kohlensäure, das sind 34,4 Atm. [Bridgeman<sup>1)</sup>], bleibt sie konstant. Bei 18° C und unter 1 Atm. CO<sub>2</sub>-Druck beträgt der Gehalt der gesättigten Lösung an Lithiumcarbonat 5,75%. Durch Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Druckes bei dieser Temperatur wird die Löslichkeit ebenfalls gesteigert, aber auch nur bis zu einem bestimmten Druck; dieser beträgt hier etwa 16 Atm. Die unter 16 Atm. bei 18° C gesättigte Lösung enthält 9,41% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Oberhalb von 16 Atm. bis zum Sättigungsdruck, das sind bei 18° C 54 Atm., [Meyers und van Dusen<sup>2)</sup>] bleibt die in Lösung gehende Menge die gleiche. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Löslichkeit von dem angewendeten CO<sub>2</sub>-Druck bei gleichbleibender Temperatur gibt somit für die beiden Temperaturen 0° und 18° C Löslichkeitskurven, die zunächst stark ansteigen, oberhalb der für beide Temperaturen angegebenen Druckgrenzen (8 und 16 Atm.) aber horizontal verlaufen. Die bei 0° und 18° C hergestellten gesättigten Lösungen sind also nur beständig, wenn sie sich unter dem zu jedem Wärmegrad gehörenden und in der Tabelle 1 angegebenen CO<sub>2</sub>-Druck befinden.

Der in der vorliegenden Arbeit gefundene Löslichkeitswert für das Lithiumcarbonat in kohlesäurehaltigem Wasser unter einem CO<sub>2</sub>-Druck von 1 Atm. ist ganz erheblich größer als der von Bewad angegebene. Während nach Bewad von 100 Teilen eines unter Atmosphärendruck mit Kohlendioxyd gesättigten Wassers bei 13° C 5,50 Teile Lithiumhydrocarbonat, das sind

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1174 (1927).

<sup>2)</sup> Refrig. Engineering **13**, 180 (1926).

Tabelle 1

CO <sub>2</sub> - Druck in Atm.	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Gehalt in 100 Teilen Lösung						
	-12° C %	-10° C %	-5° C %	0° C %	18° C %	40° C %	60° C %
60	—	—	—	—	—	—	—
54	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	5,23
40	—	—	—	—	—	—	—
34	—	—	—	—	—	6,66	—
30	—	—	—	—	—	6,66	—
25	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	9,41	6,25	4,10
16	—	—	—	—	9,41	—	—
13	—	—	—	—	8,81	—	—
10	—	—	—	10,83	8,11	4,72	—
8	—	—	11,62	10,83	—	—	—
5	—	12,20	11,62	9,23	6,82	4,69	—
3	12,36	12,20	—	—	—	—	—
1	12,36	11,36	8,77	7,69	5,75	4,65	3,99

nur 2,99 Teile Lithiumcarbonat, aufgelöst werden, — Bewad bezieht seine Angaben auf Hydrocarbonat — sind der vorliegenden Arbeit zufolge in 100 Teilen einer bei 18° C hergestellten Lösung 5,75 Teile Lithiumcarbonat oder 10,55 Teile Lithiumhydrocarbonat enthalten. Auf 100 Teile Wasser kommen hier also 11,79 Teile Lithiumhydrocarbonat oder 6,42 Teile Lithiumcarbonat. Dies ist etwas mehr als das Doppelte von dem, was Bewad gefunden hat. Troost hatte 27 Jahre vor Bewad für die Löslichkeit des Lithiumcarbonates in 100 ccm überschüssige Kohlensäure enthaltenden Wassers bei gewöhnlicher Temperatur 5,25 g angegeben, das sind 18% weniger als durch die vorliegende Arbeit festgestellt worden ist. Auf Grund der hier gewonnenen Ergebnisse muß der von Bewad angegebene Wert für falsch erklärt werden. Von dem Troostschen Werte soll dies nicht ohne weiteres behauptet werden, aber auch er wird für zu niedrig gehalten, weil bei der Einleitung von Kohlendioxydgas in die wäßrige Lithiumcarbonataufschlemmung (Troostsche Methode), den hier gemachten Beobachtungen zufolge, die völlige Sättigung der Lösung nur bei vollkommenem Abschluß der Außenluft und nach tagelangem Durchleiten von CO<sub>2</sub>-Gas erreicht wird, d. h. unter Bedingungen, die Troost nicht innegehalten hat.

Löslichkeit des Lithiumcarbonates  
bei Temperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$  und unter  $\text{CO}_2$ -Drucken  
von 1 Atm. bis hinauf zu den Sättigungsdrucken

Die mit sinkender Temperatur in ziemlich beträchtlichem Maße zunehmende Löslichkeit des Lithiumcarbonates in kohlen-säurehaltigem Wasser ließ es angezeigt erscheinen, die systematischen Lösungsversuche auch über den Temperaturbereich unterhalb von  $0^{\circ}\text{C}$  auszudehnen. Es sind daher Reihenwerte für  $-5^{\circ}\text{C}$  unter Drucken von 1—26,2 Atm. [Sättigungsdruck]<sup>1)</sup>, für  $-10^{\circ}\text{C}$  unter Drucken von 1—23 Atm. und für  $-12^{\circ}\text{C}$  aufgestellt worden. Die Ergebnisse finden sich zusammen mit den Ergebnissen der bei  $0^{\circ}$  und bei  $-18^{\circ}$  ausgeführten Versuche in der Tab. 1.

Die bei  $-5^{\circ}\text{C}$  unter 1 Atm.  $\text{CO}_2$ -Druck hergestellte gesättigte Lösung enthält in 100 ccm 8,77 g Lithiumcarbonat. Mit zunehmender Steigerung des Kohlendioxyddruckes nimmt die Löslichkeit auch hier zu, bis sie unter 5 Atm. ihren höchsten Wert erreicht. Eine solche Lösung enthält in 100 ccm 11,62 g Lithiumcarbonat. Die bei  $-10^{\circ}\text{C}$  und unter 1 Atm.  $\text{CO}_2$ -Druck hergestellte gesättigte Lösung enthält in 100 ccm 11,36 g Lithiumcarbonat. Die bei dieser Temperatur mit der Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Druckes verbundene Steigerung der Löslichkeit ist nur bis zu etwa 3 Atm. wahrnehmbar. Unter diesem Druck beträgt die Löslichkeit des Lithiumcarbonates 12,20 g in 100 g Lösung. Das mit abnehmender Temperatur gesetzmäßig verbundene Herabsinken der Druckgrenze, die den  $\text{CO}_2$ -Druck bezeichnet, den eine bei gegebener Temperatur hergestellte gesättigte Lösung über sich erfordert, um unverändert bestehen bleiben zu können, ließ vermuten, daß schon wenige Grade unterhalb von  $-10^{\circ}\text{C}$  eine in kohlen-säurehaltigem Wasser hergestellte Lithiumcarbonat-lösung unter Atmosphärendruck beständig ist. Dies ist in der Tat der Fall. Bei  $-12^{\circ}\text{C}$  findet durch Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Druckes keine Steigerung der Löslichkeit mehr statt. Eine solche Lösung ist unter Atmosphärendruck beständig und weist in 100 ccm 12,36 g Lithiumcarbonat auf.

<sup>1)</sup> a. a. O.

**Löslichkeit des Lithiumcarbonates  
in kohlenensäurehaltigem Wasser bei Temperaturen  
oberhalb von 18° C unter Drucken von 1—60 Atm.**

Die beträchtlich geringere Löslichkeit des Lithiumcarbonates bei 18° C gegenüber der bei — 12° C und auch bei 0°, selbst unter hohen CO<sub>2</sub>-Drucken, machte es notwendig, die mit einer Temperatursteigerung verbundene Abnahme des Auflösungsvermögens des kohlenensäurehaltigen Wassers bei einer größeren Temperatursteigerung, über 18° C hinaus, zahlenmäßig festzulegen. Zu diesem Zwecke sind Löslichkeitsbestimmungen bei 40° C und 60° C unter CO<sub>2</sub>-Drucken von 1—60 Atm. ausgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich zusammen mit denen der vorhergehenden Versuchsreihen in der Tab. 1. Auch für die beiden bei diesen höheren Temperaturen hergestellten, gesättigten Lösungen gilt das, was von den bei Temperaturen unter 18° C hergestellten Lösungen gesagt worden ist. Die Löslichkeit ist unter gleichen Drucken bei der höheren Temperatur nicht unerheblich geringer als bei der niedrigen, und bei gleichbleibender Temperatur steigt mit zunehmendem CO<sub>2</sub>-Druck in beiden Fällen wie in den vorhergehenden die Löslichkeit zunächst an, bis sie von einem für jede Temperatur ganz bestimmten Druck an konstant bleibt. Bei 40° C liegt diese Druckgrenze ungefähr bei 30 Atm., bei 60° C oberhalb von 50 Atm. Während die bei 40° C unter 1 Atm. CO<sub>2</sub>-Druck hergestellte Lösung 4,65% Lithiumcarbonat aufweist, enthält die bei dieser Temperatur unter CO<sub>2</sub>-Drucken von 30 Atm. und mehr gesättigte Lösung 6,66% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Die entsprechenden Werte für die gesättigten Lösungen bei 60° C sind: 3,99% (unter 1 Atm.) und 5,23% (unter 50 Atm.).

**Lithiumhydrocarbonatlösungen**

Wie schon erwähnt, wird von verschiedenen Seiten bereits seit langem angenommen, daß das Lithium in einer wäßrigen Kohlenensäurelösung nicht als Lithiumcarbonat sondern als Lithiumhydrocarbonat vorhanden ist. Nach den hier gemachten Beobachtungen ist diese Annahme richtig, und es erscheint unzulässig, noch weiter von einer Lösung des Lithiumcarbonates in kohlenensäurehaltigem Wasser zu sprechen. Flückigers<sup>1)</sup> Be-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 225, 510 (1887).

hauptung, es existiere ein Hydrocarbonat nicht, selbst nicht in wäßriger Lösung, ist bestimmt falsch. Die sämtlichen, in der vorliegenden Arbeit aufgestellten Löslichkeitswerte sind daher auf solche für Lithiumhydrocarbonat umgerechnet worden (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2

CO <sub>2</sub> - Druck in Atm.	LiHCO <sub>3</sub> -Gehalt in 100 Teilen Lösung bei						
	-12° C	-10° C	-5° C	0° C	+18° C	+40° C	+60° C
60	—	—	—	—	—	—	—
54	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	9,61
40	—	—	—	—	—	—	—
34	—	—	—	—	—	12,23	—
30	—	—	—	—	—	12,23	—
25	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	17,29	11,48	7,53
16	—	—	—	—	17,29	—	—
13	—	—	—	—	16,19	—	—
10	—	—	—	19,91	14,90	8,68	—
8	—	—	21,36	19,91	—	—	—
5	—	22,43	21,36	16,96	12,52	8,62	—
3	22,71	22,43	—	—	—	—	—
1	22,71	21,25	16,12	14,13	10,56	8,55	7,33

Es ist oben dargelegt worden, daß die gesättigten Lithiumhydrocarbonatlösungen nur oberhalb bestimmter, von der herrschenden Temperatur abhängiger CO<sub>2</sub>-Drucke beständig sind, und daß diese Druckgrenze um so höher liegt, je höher die Temperatur ist, bei der die Lösung erfolgt. Wird eine oberhalb dieser Druckgrenze hergestellte, gesättigte Lösung einem unterhalb dieser Druckgrenze liegenden Druck ausgesetzt, ohne daß gleichzeitig die Temperatur erniedrigt wird, so fällt aus der Lösung ein sich aus den obigen Löslichkeitstabellen ergebender Betrag an Lithiumcarbonat unter Abscheidung einer entsprechenden Menge gasförmigen Kohlendioxydes aus. Festes Lithiumhydrocarbonat kann sich nicht absetzen, weil es unter den gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen nicht beständig ist. Die teilweise Zersetzung der Lithiumhydrocarbonatlösungen bei eintretender Druckverminderung erfolgt ziemlich langsam. Selbst die unter 60 Atm. CO<sub>2</sub>-Druck hergestellte, 60° C warme Lösung konnte dem Autoklaven entnommen werden, ohne daß sofort eine merkliche Zersetzung eintrat. Um ein Urteil darüber zu gewinnen, mit welcher Schnelligkeit



die unter höherem  $\text{CO}_2$ -Druck hergestellten und dann unter gewöhnlichen Druck gebrachten Lithiumhydrocarbonatlösungen zerfallen, sind je 200 ccm einer in 100 Teilen 17,29 Teile Lithiumhydrocarbonat enthaltenden Lösung bei  $18^\circ \text{C}$  einmal im offenen Becherglas an der Luft, ein andermal im Autoklaven unter 1 Atm.  $\text{CO}_2$ -Druck stehen gelassen worden. Die Konzentration der Lösungen ist von Zeit zu Zeit nachgeprüft worden. Wie sich hierbei ergeben hat, erfolgt der Zerfall des in wäßriger Lösung befindlichen Lithiumhydrocarbonates unter 1 Atm.-Druck, wenn die Lösung mit Luft in Berührung steht, schneller, als wenn sie von einer Kohlendioxydgasschicht bedeckt ist. Im Verlaufe von 48 Stunden hatte die gesättigte Lösung bei  $18^\circ \text{C}$  ihren Gehalt an Lithiumhydrocarbonat unter Luft auf 8,83, d. h. um rund die Hälfte, unter Kohlendioxyd auf 10,90, d. h. also nur um etwa ein Drittel vermindert. Bei niedrigen Temperaturen erfolgt der Zerfall langsamer und bei höheren schneller als bei Zimmertemperatur. Wie gezeigt worden ist, ist die Löslichkeit des Lithiumhydrocarbonates unter gleichen Drucken bei höherer Temperatur geringer als bei niedriger Temperatur, d. h. bei eintretender Erwärmung findet in einer Lithiumhydrocarbonatlösung — gleichbleibender Druck vorausgesetzt — eine teilweise Zersetzung statt. Auch die bei gleichbleibendem  $\text{CO}_2$ -Druck durch die Temperaturzunahme herbeigeführte teilweise Zersetzung erfolgt nur allmählich und stetig, eben nur in dem Maße, wie Lithiumhydrocarbonat aus der Lösung abgeschieden wird, um das den veränderten Temperatur- und Druckverhältnissen angepaßte Lösungsgleichgewicht herzustellen. Eine lebhaftere, durch sprudelhaftes Entweichen von Kohlendioxydgas und durch eine nahezu vollständige Abscheidung des in der Lösung befindlichen Lithiumsalzes gekennzeichnete Zersetzung tritt aber plötzlich ein, wenn die Lithiumhydrocarbonatlösungen auf  $75^\circ \text{C}$  erhitzt werden. In der Lösung verbleibt dann nur noch Lithiumcarbonat, und zwar nur so viel, wie der Löslichkeit dieses Salzes in Wasser bei  $75^\circ$  entspricht, das sind 0,96 %<sub>0</sub>. Dieser Vorgang zeigt deutlich, daß das Lithiumcarbonat beim Auflösen in kohlensäurehaltigem Wasser als Hydrocarbonat in Lösung geht, und daß die wäßrigen Lithiumhydrocarbonatlösungen unter Atmosphärendruck oberhalb von  $75^\circ$  nicht mehr beständig sind. Bis zu welcher

Temperatur das Lithiumhydrocarbonat in wäßriger Lösung unter höheren  $\text{CO}_2$ -Drucken haltbar ist, bleibt natürlich eine offene Frage. Es ist oben gezeigt worden, daß Lithiumhydrocarbonatlösungen bei Temperaturen oberhalb von  $-12^\circ \text{C}$ , um unverändert bestehen bleiben zu können, einen für jede Temperatur bestimmten und mit steigender Temperatur immer größer werdenden  $\text{CO}_2$ -Druck über sich erfordern. Bringt man die Mindestdrucke, die die Unabhängigkeit der Löslichkeit des Lithiumcarbonates in kohlensäurehaltigem Wasser von dem darüber stehenden  $\text{CO}_2$ -Druck angeben, — es ist dies, wie ausgeführt —

bei $-12^\circ \text{C}$	der Druck von	1 Atm.
„ $-10^\circ \text{C}$	„ „	etwa 2 „
„ $-5^\circ \text{C}$	„ „	„ 5 „
„ $0^\circ \text{C}$	„ „	„ 8 „
„ $18^\circ \text{C}$	„ „	„ 16 „
„ $40^\circ \text{C}$	„ „	„ 30 „
„ $60^\circ \text{C}$	„ „	„ über 50 „

einerseits und die diesen Druckgrenzen entsprechenden Temperaturen andererseits miteinander in Beziehung und diese Beziehung graphisch zur Darstellung, so erhält man als Kurve eine annähernd gerade Linie.

Um die Abhängigkeit der Löslichkeit des Lithiumhydrocarbonates allein von der Temperatur, unbeeinflusst von dem über der Flüssigkeit stehenden  $\text{CO}_2$ -Druck angeben zu können, dürfen nur solche Löslichkeitswerte miteinander verglichen werden, die sämtlich nur für Drucke gelten, unter denen die Lithiumhydrocarbonatlösungen vom Drucke unabhängig sind. Wählt man für diese Vergleichen die unter 30 Atmosphären erhaltenen Löslichkeitswerte, so ergibt sich, daß die Löslichkeit des Lithiumhydrocarbonates mit steigender Temperatur wie folgt abnimmt:

bei $-12^\circ \text{C}$	lösen 100 Teile Wasser	29,38 Teile $\text{LiHCO}_3$ <sup>1)</sup>
„ $-10^\circ \text{C}$	„ 100 „	28,92 „ „
„ $-5^\circ \text{C}$	„ 100 „	27,15 „ „
„ $0^\circ \text{C}$	„ 100 „	24,86 „ „
„ $+18^\circ \text{C}$	„ 100 „	20,90 „ „
„ $+40^\circ \text{C}$	„ 100 „	13,93 „ „

<sup>1)</sup> Die in der Tabelle 2 enthaltenen Werte für die in 100 Teilen Lösung enthaltenen Salzmengen sind auf die von 100 Tln. Wasser auflösbaren Mengen umgerechnet.

Die mit steigender Temperatur verbundene Abnahme der Löslichkeit des Lithiumhydrocarbonates ist also eine nicht unbeträchtliche. Das Lithiumhydrocarbonat ähnelt hierin dem normalen Carbonat, dessen Löslichkeit in Wasser bei zunehmender Temperatur ebenfalls, wenn auch nicht in demselben starken Maße, abnimmt. Nach Bewad lösen:

bei	0° C	100 Teile Wasser	1,539 Teile Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
„	20° C	100 „	1,329 „
„	50° C	100 „	1,181 „
„	100° C	100 „	0,720 „

#### Eigenschaften der Lithiumhydrocarbonatlösungen

Den hier gemachten Beobachtungen zufolge färben die wäßrigen Lithiumhydrocarbonatlösungen Phenolphthaleinlösungen nicht rot. Das Lithiumhydrocarbonat ist also in seiner wäßrigen Lösung nicht hydrolytisch gespalten. Erst bei eintretender Zersetzung macht sich in einer mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzten Lithiumhydrocarbonatlösung eine schwache Rötung bemerkbar, diese Färbung nimmt in ebendemselben Maße zu, wie der Zerfall des Lithiumhydrocarbonates in Carbonat und Kohlensäure fortschreitet. Die kräftigste Rotfärbung ist nach dem Erhitzen auf über 75° C wahrzunehmen.

Absoluter Alkohol fällt aus den Lösungen kein festes Lithiumhydrocarbonat aus. Wird eine solche Lösung mit Alkohol versetzt, so bleibt sie zunächst noch einige Augenblicke klar, dann aber tritt unter CO<sub>2</sub>-Gasentwicklung eine Abscheidung von Lithiumcarbonat ein. Die Zersetzung erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist. Aber auch bei - 10° C geht sie vor sich, allerdings merklich langsamer als bei 0°.

Es ist dann der Erstarrungspunkt der konzentriertesten, überhaupt erhaltenen Lösung ermittelt worden. Bei langsamer Abkühlung in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrte die 22,71% -ige Lithiumhydrocarbonatlösung bei - 14° C.

Mit Lithiumhydrocarbonatlösungen verschiedenster Konzentration sind dann ferner noch bei 18° C Bestimmungen des spezifischen Gewichtes und Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit, bezogen auf die Einheit cm<sup>-1</sup> Ohm<sup>-1</sup>, ausgeführt

worden. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes diente das Pyknometer, in einigen Fällen auch das Aräometer, zur Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen wurde die Wheatstonesche Brücke mit dem Telephon verwendet. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes betrug 0,4242 cm. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Zu ihnen ist zu bemerken, daß die spezifischen Gewichtsbestimmungen der konzentrierteren Lösungen, etwa von 12% LiHCO<sub>3</sub>-Gehalt an aufwärts, zu keinen ganz einwandfreien Ergebnissen geführt haben, denn je konzentrierter die unter höherem Druck hergestellte Lösung ist, desto stärker ist die mit der Zersetzung der Lösung verbundene CO<sub>2</sub>-Gasblasenbildung, wenn die Lösung unter Atmosphärendruck gebracht wird, und dies bedingt naturgemäß immer größer werdende Schwierigkeiten bei der Durchführung der Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der Pyknometer- sowohl wie nach der Aräometermethode. Was die elektrolytische Leitfähigkeit der Lösungen anbetrifft, so ist diese als eine ziemlich große anzusehen. Das Lithiumhydrocarbonat ist demnach in seinen wäßrigen Lösungen weitgehend dissoziiert.

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Gehalt (g) an Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in 100 Tln. Lösung	Gehalt (g) an LiHCO <sub>3</sub> in 100 Tln. Lösung	LiHCO <sub>3</sub> -Menge (g) auf 100 g Wasser	Spez. Gewicht bei 18° C	Ohm-Widerst. bei 18° C	Leitfähigkeit λ · 10 <sup>6</sup>
1	9,41	17,29	20,92	1,082	10,75	39460
2	8,81	16,19	19,32	1,079	10,96	38720
3	8,11	14,90	17,52	1,075	11,24	37755
4	7,20	13,23	15,24	1,069	11,59	36600
5	6,25	11,47	12,96	1,062	12,05	35200
6	5,23	9,61	10,63	1,051	12,93	32805
7	4,68	8,60	9,41	1,043	15,04	30935
8	3,63	6,67	7,15	1,035	15,35	27645
9	2,65	4,88	5,13	1,025	17,63	24065
10	2,39	4,39	4,59	1,024	19,38	21890
11	1,15	2,11	2,15	1,006	32,33	13120
12	0,58	1,06	1,08	1,0007	58,71	7225

### Versuche zur Darstellung des festen Lithiumhydrocarbonates

Angesichts der dargelegten, verhältnismäßig guten Haltbarkeit der Lithiumhydrocarbonatlösungen war es naheliegend,

die Abscheidung des in den Lösungen vorhandenen Lithiumhydrocarbonates zu versuchen. Das Ausfällen mit Hilfe von absolutem Alkohol, wie es von Monhaupt<sup>1)</sup> für die Darstellung von festem Magnesiumbicarbonat vorgeschlagen worden ist, führte, wie oben bereits dargelegt, nicht zum Ziele. Daß aber festes Lithiumhydrocarbonat unter besonderen Umständen gewonnen werden kann, dürfte aus den Ergebnissen der Analyse einiger, bei den Lösungsversuchen unter hohen CO<sub>2</sub>-Drucken bei tiefer Temperatur erhaltenen Bodenkörper hervorgehen. Als einige Versuche bei -10° im Freien durchgeführt werden konnten, wurden die Bodenkörper mit Hilfe von Fließpapier von der anhaftenden Flüssigkeit soweit wie möglich befreit und in einer Apparatur, ähnlich derjenigen, die zur Elementaranalyse verwendet wird, auf 120—130° C erhitzt. Infolge dieser Erhitzung wurde von der Substanz Kohlendioxydgas abgegeben, dessen Menge nicht unbedeutend größer war als diejenige, die der durch die festgestellte Wassermenge gegebenen Menge Lithiumhydrocarbonatlösung entsprach, welche dem Bodenkörper, der ja nicht völlig trocken gemacht werden konnte, noch anhaftete. Der Überschuß an ab gegebenem Kohlendioxyd war so groß, daß die Berechnung in einem Falle einen Gehalt des Bodenkörpers an festem Lithiumhydrocarbonat von 7% ergab, in einem andern Falle einen solchen von 8% und in einem dritten sogar von 11%. Daß das „überschüssige“ Kohlendioxyd nicht von der Zersetzung normalen Carbonates herrührte, ist sicher, denn nach Brunner<sup>2)</sup> gibt das Lithiumcarbonat erst oberhalb von 900° C Kohlendioxydgas ab. Es ist auch nicht anzunehmen, daß sich beim Erwärmen des ja nicht völlig trockenen Bodenkörpers in der oben angegebenen Apparatur ein Gemisch von Carbonat und Hydroxyd gebildet hat, denn wie oben gezeigt, werden beim Eindampfen starker Hydrocarbonatlösungen Restprodukte erhalten, die ihrem Gewichte nach genau dem normalen Lithiumcarbonat entsprechen. Wenn auch die angegebenen Versuchsergebnisse keinen analytischen Wert haben, so beweisen sie doch jedenfalls, daß das feste Lithiumhydrocarbonat, das offenbar

---

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 28, 868 (1904).

<sup>2)</sup> Ztschr. anorg. Chem. 38, 350 (1904).

aus seinen Lösungen unzersetzt nur unter hohen  $\text{CO}_2$ -Drucken abgeschieden werden kann, bei mehreren Graden unter 0 unter Atmosphärendruck eine so verlangsamte Zerfallsgeschwindigkeit hat, daß es qualitativ nachzuweisen ist. Daß bei den um  $-10^\circ\text{C}$  herum ausgeführten Versuchen geringe Menge festen Lithiumhydrocarbonates erhalten worden sind, dürfte auch aus dem ungewöhnlich starken „Blasenwerfen“ des Bodenkörpers während des Filtriervorganges hervorgehen.

### Zusammenfassung

1. Lithiumcarbonat geht beim Auflösen in  $\text{CO}_2$ -haltigem Wasser nicht als solches in Lösung sondern als Lithiumhydrocarbonat.

2. Die wäßrigen Lithiumhydrocarbonatlösungen sind oberhalb von  $-12^\circ\text{C}$  nur beständig, wenn sie sich unter Kohlendioxid drucken von mehr als 1 Atm. befinden. Der zur Aufrechterhaltung ihrer Beständigkeit erforderliche  $\text{CO}_2$ -Mindestdruck ist um so größer, je höher die Temperatur der Lösung ist. Eine Lithiumhydrocarbonatlösung von  $60^\circ\text{C}$  erfordert, um unzersetzt bestehen bleiben zu können, einen  $\text{CO}_2$ -Druck von mehr als 50 Atm., eine Lithiumhydrocarbonatlösung von  $40^\circ\text{C}$  einen solchen von mindestens 30 Atm., die Lösung von  $18^\circ\text{C}$  ist bereits oberhalb von 16 Atm., die von  $0^\circ$  oberhalb von 8 Atm. und die von  $-10^\circ\text{C}$  sogar schon oberhalb von 2 Atm.  $\text{CO}_2$ -Druck unzersetzt haltbar. Eine bei  $-12^\circ\text{C}$  hergestellte gesättigte Lösung ist unter Atmosphärendruck beständig.

3. Die bei  $-12^\circ$  hergestellte gesättigte Lithiumhydrocarbonatlösung enthält in 100 Teilen 22,71 Teile  $\text{LiHCO}_3$ , die bei  $0^\circ$  und unter mehr als 8 Atm.  $\text{CO}_2$ -Druck hergestellte: 19,91 Teile, die bei  $18^\circ$  und unter  $\text{CO}_2$ -Drucken von mehr als 16 Atm. gewonnene: 17,29 Teile, und die bei  $40^\circ\text{C}$  oberhalb von 30 Atm. hergestellte Lösung weist in 100 Teilen 12,23 Teile  $\text{LiHCO}_3$  auf. Mit steigender Temperatur nimmt also die Löslichkeit des Lithiumhydrocarbonates in Wasser stetig und nicht unbeträchtlich ab.

4. Die unter höheren  $\text{CO}_2$ -Drucken hergestellten und dann unter Atmosphärendruck gebrachten Lithiumhydrocarbonatlösungen zersetzen sich im allgemeinen verhältnismäßig langsam.

Sie scheiden unter Entweichen von  $\text{CO}_2$ -Gasblasen allmählich normales Carbonat ab. Der Zerfall schreitet um so langsamer fort, je niedriger die Temperatur ist. Bei Zimmertemperatur und darunter halten sich konzentriertere Lösungen einige Minuten unverändert, verdünntere eine Stunde und noch länger. Oberhalb von  $75^\circ \text{C}$  sind die Hydrocarbonatlösungen unter Atmosphärendruck jedoch nicht einen Augenblick haltbar. Werden sie auf diese Temperatur erwärmt, so tritt ein von starkem Aufschäumen begleiteter plötzlicher Zerfall ein.

5. Festes Lithiumhydrocarbonat, das unter Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Wasser nicht beständig ist, und daher durch Abscheiden aus der wäßrigen Lösung unter atmosphärischem Druck nicht erhalten werden kann, besitzt bei Temperaturen von  $-10^\circ \text{C}$  und darunter eine so stark verlangsamte Zerfallsgeschwindigkeit, daß es in dem Bodenkörper einer bei so niedriger Temperatur hergestellten Lösung qualitativ nachgewiesen werden kann.

6. Das Lithiumhydrocarbonat ist in seiner wäßrigen Lösung nicht hydrolytisch gespalten. Die Lösungen geben mit Phenolphthalein keine Rotfärbung.

7. In seiner wäßrigen Lösung ist das Lithiumhydrocarbonat weitgehend dissoziiert. Die Lösungen besitzen eine ziemlich große elektrolytische Leitfähigkeit.

Berlin-Lichterfelde.