Wurtz hat bekanntlich durch die Einwirkung von schwefelsaurem Methyl-, Aethyl- u. s. w. -Ammoniumoxyd auf cyansaures Kali die entsprechenden Harnstoffe dieser gepaarten Ammoniake erhalten. Ich versuchte die Bildung des Aethyl-Harnstoff-Ammoniumjodids direct durch Zusammenbringen von Harnstoff und Jodäthyl, welche in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad längere Zeit erhitzt wurden, doch bisher ohne Erfolg, obgleich ich hierbei eine in Wasser lösliche Jodverbindung erhielt. Uebrigens gedenke ich diese Arbeit fortzusetzen.

Darstellung des Lithiums;

von *R. Bunsen*.

(Briefliche Mittheilung.)

Dr. Matthiessen hat sich noch auf das Eifrigste mit Versuchen über die zweckmässigste Abscheidung der Erdmetalle beschäftigt. Ich habe mit ihm in diesen Tagen das metallische Lithium aus dem reichlichen Vorrathe von Chlorlithium reducirt, den ich Ihrer freundlichen Güte verdanke. Dieses Metall läßt sich einfacher, als irgend ein anderes der hierhergehörigen, abscheiden, so daß die Darstellung desselben zu den Versuchen gehört, welche man leicht und mit der größten Sicherheit in jeder Vorlesung ausführen kann. Der Weg, den wir dabei eingeschlagen haben, ist folgender: Das reine Chlorlithium wird in einem möglichst dickwandigen kleinen Porcellantiegel über der Berzelius'-

schen Lampe geschmolzen und durch einen Strom von 4 bis 6 Kohlenzinkelementen zersetzt. Dieser Strom geht von einer Spitze aus Gaskohle durch das geschmolzene Chlorür in einen stricknadeldicken Eisendraht. Schon nach wenigen Secunden sieht man um den unter die Oberfläche der Flüssigkeit tauchenden Eisendraht einen kleinen geschmolzenen silberweißen Regulus sich bilden, der am Draht adhärirt und schon nach $2\frac{1}{4}$ bis 3 Minuten die Gröfse einer kleinen Erbse erlangt. Um das Metall zu gewinnen, schiebt man einen kleinen eisernen, flach löffelförmig vertieften Spatel durch das geschmolzene Chlorlithium, hebt mittelst desselben den flüssigen Regulus sammt dem darin stehenden Poldraht aus der Flüssigkeit hervor und entfernt den letzteren aus dem noch flüssigen Metalltropfen, der durch einen firnifsartigen Chlorlithiumüberzug vor der Entzündung geschützt bleibt. Von dem in Steinöl abgekühlten Spatel läfst sich dann das Metallkorn leicht mit einem Federmesser ablösen. Da man diese Operation alle 3 Minuten wiederholen kann, so läfst sich in kurzer Zeit eine ganze Unze Chlorlithium reduciren. Das Lithium ist ein weisses Metall von der Farbe des Silbers. Auf der frischen Schnittfläche läuft es im ersten Augenblicke etwas gelblich an. Ein bei 180° geschmolzenes Metallstück bildet, wenn es schnell zwischen zwei Glasflächen ausgepreßt wird, eine Spiegelbelegung, die an Farbe und Glanz vollkommen dem polirten Silber gleicht. Der Strich des Lithiums auf dem Probirstein ist grau, der des Calciums, Baryums und Strontiums ist rein goldgelb. Bei der Oxydation des letzteren geht die gelbe Farbe auf einen Augenblick in kupferroth über. Bei Calcium und Baryum ist dieß nicht der Fall. Das von mir früher auf nassem Wege dargestellte und für weifs gehaltene Baryum und Calcium war nur an der Oberfläche weifs angelauten. Bei der Behandlung unter dem Polirstahl zeigte es sich von derselben schönen goldgelben Farbe, wie

das in der Glühhitze reducirte, frisch angeschabte Metall. Rücksichtlich der Härte zeigen die erwähnten Metalle folgende Ordnung, nach der jedes vorhergehende durch das nachfolgende geritzt wird : Na, Ka, Li, Pb, Ca, Sr. Lithium ist ein sehr zähes Metall, das sich leicht wie Blei zu Draht verarbeiten läßt. Der beikommend übersandte, ungefähr einen Fufs lange Lithiumdraht wiegt nur 9 Milligramm. Ein solcher Draht zerreißt viel leichter als ein Bleidraht von gleichen Dimensionen. Durch Zusammenpressen kann das Lithium bei gewöhnlicher Temperatur geschweisst werden. Bei 180° C. schmilzt es. In der Rothglühhitze ist es noch nicht flüchtig. Calcium, Strontium und Baryum schmelzen erst in der Glühhitze. Das Lithium, welches auf Steinöl schwimmt, ist der specifisch leichteste unter allen festen Körpern. Seine Dichtigkeit beträgt im Mittel aus zwei Versuchen nur 0,5936. Der erste Versuch, bei welchem das zur Reduction benutzte Chlorlithium durch zweimalige Fällung mit kohlensaurem Ammoniak gereinigt war, gab 0,5983; der zweite mit einem noch einmal mehr gereinigten Producte 0,5891. Nimmt man das Atomgewicht des Lithiums zu 81,7 an, so ergiebt sich das Atomvolumen desselben zu 137. Das aus chemisch reinem Chlorcalcium dargestellte, zu Blech gehämmerte Calcium gab in drei mit verschiedenen Stücken angestellten Versuchen das specifische Gewicht : 1,5843, 1,5656 und 1,5835, oder im Mittel 1,5778. Das dieser Dichtigkeit entsprechende Atomvolumen des Calciums (158) ist daher nicht viel größer, als das des Lithiums. Das Atomvolumen des Strontiums ist ungefähr $1\frac{1}{4}$ mal so groß. Zwei specifische Gewichtsbestimmungen des aus reinem Chlorstrontium dargestellten gehämmerten Strontiums gaben 2,5041 und 2,5796, oder im Mittel 2,5416, welcher Dichtigkeit das Atomvolumen 216 entspricht. Das Lithium nimmt unter den ihm nahestehenden Metallen bei Anwendung von destillirtem Wasser als Erregerflüssigkeit

folgende Stellung in der Spannungsreihe ein: $\overset{+}{K}NaLiCaSr\bar{Mg}$. Es ist aus diesen Versuchen ersichtlich, daß die Stellung des Strontiums und Calciums in dieser Reihe eine andere ist, als man bisher angenommen hat. Lithium ist weniger oxydabel als Kalium und Natrium. Alle diese Metalle geben einen Strich auf Papier; der des Kaliums ist weißlichgrau und verschwindet zuerst an der Luft, der des Natriums ist mehr bläulichgrau und hält sich etwas länger, der des Lithiums ist bleigrau und widersteht der Oxydation am längsten. Die Entzündung des Lithiums tritt erst weit über 180° C. ein. Es verbrennt ruhig ohne Funkensprühen mit weißem, ungewöhnlich intensivem Lichte. Die Temperaturerhöhung ist dabei so groß, daß ein nur 0,005 Grm. schweres Lithiumstück in ein Glimmerblatt, auf dem es sich bei der Verbrennung in Schlangenwindungen fortbewegt, ein 36 Millimeter großes Loch schmilzt. Strontium und Calcium verbrennen ähnlich, aber mit etwas gelblich gefärbtem Lichte und nicht so ruhig, sondern mehr mit Funkensprühen und zischendem Geräusch. In Chlorgas, Sauerstoff, Bromdampf, Joddampf und auf kochendem Schwefel verbrennt das Lithium wie Calcium und Strontium mit außerordentlichem Glanze und blendend weißem Lichte, eben so in trockener Kohlensäure. Auf Wasser schwimmt und oxydirt sich das Lithium wie Natrium, ohne jedoch zu schmelzen. Calcium und Strontium werden eben so stürmisch oxydirt, sinken aber dabei zu Boden. Auf rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure wird Lithium so heftig oxydirt, daß es dabei oft schmilzt und sich entzündet. Calcium und Strontium dagegen werden nur von verdünnter, von rauchender, selbst kochender Salpetersäure aber fast gar nicht angegriffen. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird sowohl Lithium als auch Calcium und Strontium unter stürmischer Gasentwicklung aufgelöst, von concen-

trirter Schwefelsäure dagegen in der Kälte nur langsam angegriffen. Kieselerde, Glas und Porcellan werden von Lithium schon unter 200° C., von Calcium und Strontium aber erst in der Glühhitze reducirt.

Die Abhängigkeit der reducirenden Kraft des Stromes von seiner Dichtigkeit, auf die ich in meiner letzten Arbeit über Electrolyse hingewiesen habe, hat sich bei den weiteren Versuchen, welche Dr. Matthiessen über die zweckmäfsigste Abscheidung des Strontiums und Calciums angestellt hat, vollkommen bestätigt. Mit völliger Sicherheit gelingt nämlich diese Abscheidung nur, wenn man die Stromdichtigkeit an der Ausscheidungsstelle des Metalls aufserordentlich steigert. Dr. Matthiessen hat gefunden, dafs alle diese Reductionsversuche mit einer ähnlichen Vorrichtung, wie ich sie in der erwähnten Arbeit beschrieben habe, am besten gelingen. Man füllt einen kleinen Tiegel sammt einer kleinen Thonzelle mit dem völlig wasserfreien, etwas Salmiak enthaltenden Chlorür in der Weise an, dafs das Niveau der geschmolzenen Chlorverbindungen in der Thonzelle bedeutend höher als im Tiegel steht. Der äufsere die Thonzelle umgebende Chlorpol wird durch einen Eisenblechcylinder, der Metallpol durch einen nicht bis zum Boden der Thonzelle reichenden dickeren Eisendraht gebildet. Dieser letztere ist mit einem irdenen Pfeifenstiel umgeben, aus dem das nur zwei Linien lange Ende eines mit dem dickeren Draht verbundenen feinen eisernen Claviersaitendrahts hervorragt. Man regulirt während des Versuchs das Feuer so, dafs sich auf dem flüssigen Inhalt der Thonzelle eine erstarrte Kruste bildet, unter der das in den geschmolzenen Chlorverbindungen aufsteigende Metall sich zu einem Regulus ansammeln kann, ohne mit dem Porcellan der Thonzelle in Berührung zu kommen.

Heidelberg den 1. März 1855.