V. *Beiträge zur Kenntniss der Lithionsalze;
von C. Rammelsberg.*

(Der K. Academie der Wissenschaften vorgelegt.)

Für die analytische Bestimmung von Lithion und Natron, wenn beide, wie es gewöhnlich der Fall ist, zusammen vorkommen, giebt es bekanntlich kein anderes Mittel als die Ausfällung des ersten in der Form von phosphorsaurem Natron-Lithion, oder die von Richter zuerst in der Chemie angewandte arithmetische Methode der indirecten Analyse. Beide Verfahrensarten sind ohne Zweifel unvollkommen, die erste insbesondere, wie aus den weiterhin zu erwähnenden Versuchen sich ergibt, und auch die Methode der Rechnung setzt, bei dem nicht sehr großen Unterschiede in den Atomgewichten beider Körper, eine Genauigkeit in den analytischen Operationen voraus, wie sie bei Mineraluntersuchungen, wobei jene Alkalien erst ganz zuletzt zur Bestimmung kommen, oft nicht zu erreichen ist.

Die nachfolgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, eine directe Scheidungsmethode beider Basen aus einigen ihrer Salze aufzusuchen. Diefs ist nun bis zu einem gewissen Grade gelungen, und halte ich die gemachten Beobachtungen, da sie außerdem mehrere bisher noch unbekannte Lithionsalze betreffen, der Aufmerksamkeit nicht ganz unwerth.

Oxalsaures Lithion.

Von diesem Salze weiß man aus den früheren Untersuchungen nur, daß es eine undeutlich krystallisirte Salzmasse bildet, leicht in Wasser löslich ist, und daß ein saures schwerlösliches, in kleinen durchsichtigen Krystallen anschießendes Salz existirt.

a) *Neutrales oxalsaures Lithion* wurde durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in Oxalsäure bis zur Neutralisation erhalten. Beim Abdampfen setzt es sich in Form einer körnig krystallinischen Salzkruste ab. 1 Th. dieses Salzes löst sich in 13 Th. Wasser von 10°; es ist folglich nicht gerade leichtlöslich zu nennen. Es ist luftbeständig, erleidet auch über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust, verliert aber bis 200° etwa die Hälfte seines Wassergehalts (in einem Versuche 4,36 Proc.). In stärkerer Hitze zersetzt es sich, schmilzt, und liefert ein Gemenge von kohlensaurem Lithion und etwas Kohle.

1,17 Grm. gaben beim Glühen 0,785 kohlensaures Lithion = 0,31086 Lithion = 26,57 Proc. Danach ist das Salz $2\text{Li}\ddot{\text{C}} + \text{H}$, und muß enthalten:

Lithion	26,27
Oxalsäure	65,51
Wasser	8,19
	<hr/>
	100.

b) *Zweifach oxalsaures Lithion* wurde dargestellt, indem die Auflösung des neutralen Salzes mit einer gleichen Menge Oxalsäure vermischt wurde. Beim Abdampfen erhielt man das Salz in ziemlich großen, durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen, welche allem Anschein nach zum 2- und 1gliedrigen System gehören, aber eine sehr ungleiche und unsymmetrische Flächenbildung besitzen. Sie sind luftbeständig und lösen sich in 14,8 Th. Wasser von 10° auf. Bis 200° verlieren sie ihren Wassergehalt (24,4 Proc. in einem Versuch, 21,12 Proc. in einem anderen), und verhalten sich dann wie das neutrale Salz.

- I. 1,5 Grm. hinterließen nach dem Glühen 0,478 kohlensaures Lithion = 0,189288 Lithion.
- II. 2,172 Grm., nach dem Erhitzen bis 200° mit Schwefelsäure abgedampft, gaben 1,117 schwefelsaures Lithion = 0,2955 Lithion.

III.

III. 0,889 Grm., mit Ammoniak und Chlorcalcium gefällt, lieferten 0,792 kohlensauen Kalk, entsprechend 0,56849 Oxalsäure.

Diefs giebt für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Lithion	12,62	13,61	
Oxalsäure			63,95

Danach ist das Salz $\text{Li} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^2 + 3 \overset{\cdot}{\text{H}}$, und muß enthalten:

Lithion	12,72
Oxalsäure	63,48
Wasser	23,80
	<hr/> 100.

In dem bis 200° erhitzten Salze, welches 24,12 Proc. verloren hatte, fand ich nur 56,34 Proc. Oxalsäure, so dafs also bei jener Temperatur ein Theil der Säure sich verflüchtigt, dagegen ein Theil Wasser zurückgehalten wird.

Das Verhalten der oxalsauen Salze von Lithion und Natron zu Wasser und Alkohol ist so analog, dafs sie zur Trennung beider Basen nicht anwendbar sind.

Kohlensaures Lithion.

Bekanntlich löst sich diels Salz in kohlensaurem Wasser leichter auf als in reinem. Ich habe mich überzeugt, dafs das Salz, welches aus einer solchen Auflösung bei freiwilligem Verdunsten sich absetzt, neutrales ist, welches etwas Wasser mechanisch einschließt, nicht aber chemisch gebunden enthält.

Unterschwefelsaures Lithion.

Es wurde durch wechselseitige Zerlegung von schwefelsaurem Lithion und unterschwefelsaurem Baryt dargestellt. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet, gab die Lösung zuletzt ein undeutlich krystallisir-

tes Salz, welches sich in Wasser leicht auflöst, und bei längerem Aufbewahren an der Luft feucht wird. Es ist gleich dem Natronsalze in Alkohol nicht unauflöslich. Schon im Wasserbade verliert es einen großen Theil seines Krystallwassers.

0,972 Grm. gaben beim Glühen schweflige Säure und 0,525 schwefelsaures Lithion = 0,1389 Lithion = 14,29 Proc., wonach das Salz 2 At. Wasser enthält, da $\text{LiS} + 2\text{H}$ erfordert:

Lithion	13,79
Unterschwefelsäure	69,01
Wasser	17,20
	<hr/> 100.

Da die gepulverte Probe vor der Analyse über Schwefelsäure kurze Zeit getrocknet war, so hatte sie ohne Zweifel dabei etwas Wasser verloren.

Essigsaures Lithion.

Durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in Essigsäure und Abdampfen zur Trockne im Wasserbade dargestellt.

Da die sonstigen Eigenschaften dieses Salzes bekannt sind, so führe ich bloß das Resultat einer Analyse an.

1,047 Grm. wurden geglüht, die kohlige Masse mit Wasser ausgekocht, und nach dem Abdampfen 0,435 kohlensaures Lithion = 0,181738 Lithion = 17,36 Proc. erhalten. Dieß beweist, daß das Salz $\text{Li}\bar{\text{A}} + 2\text{H}$ ist und enthalten muß:

Lithion	17,30
Essigsäure	61,13
Wasser	21,57
	<hr/> 100.

Ameisensaures Lithion.

Durch Zersetzung von schwefelsaurem Lithion und ameisensaurem Baryt erhalten. Es bildet kleine nadel-förmige Krystalle, welche an der Luft feucht werden, und gleich dem Natronsalze in Wasser leicht, in Alkohol etwas auflöslich sind. Ueber Schwefelsäure verändern sie sich nicht, bei 150—170° aber verlieren sie ihren ganzen Wassergehalt und werden undurchsichtig.

1,36 Grm. verloren bis 170° 0,353. Der Rest wurde geglüht, mit Wasser ausgelaugt, und gab 0,702 kohlen-saures Lithion = 0,27715 Lithion. In 100 Th. also:

		Li $\bar{F}$ + 2H.
Lithion	20,38	20,78
Ameisensäure		53,29
Wasser	25,95	25,93
		<hr/> 100.

Jodsaures Lithion.

Ich habe dieses Salz schon früher dargestellt und einige seiner Eigenschaften beschrieben ¹⁾. Aus der Auflösung von kohlensaurem Lithion in Jodsäure setzt es sich beim Verdunsten in Gestalt einer Krystallkruste ab; es löst sich in 2 Th. Wasser auf, nicht aber in Alkohol, worin es dem Natronsalze gleicht. Beim Erhitzen schmilzt es, giebt Sauerstoffgas und Jod, und hinterläßt ein Gemenge von Lithion und Jodlithium. Es ist wasserfrei, und enthält 7,98 Lithion gegen 92,02 Jodsäure.

Ueberjodsaures Lithion.

Löst man kohlensaures Lithion bis zur Sättigung in Ueberjodsäure auf, so erhält man beim Verdunsten kleine undeutliche Krystalle der Verbindung. Dieselben sind in Wasser ziemlich leicht auflöslich. Mit starkem Alkohol übergossen, erleiden sie eine Zersetzung, denn nach

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 44, S. 555.

mehreren Tagen ist die über dem Salze stehende Flüssigkeit gelb gefärbt, und hat einen ätherartigen Geruch angenommen (ähnlich verhält sich neutrales überjodsaures Natron), aber selbst beim Erhitzen löst sich der Rest im Alkohol nicht auf. Mit Schwefelsäure erhitzt, zersetzt es sich erst beim Kochpunkt der Säure unter Jodentwicklung. Beim Glühen entweichen Jod und Sauerstoffgas, und es bleibt, wenn dies einige Zeit gedauert hat, ein Rückstand, welcher jodsaures Lithion und Jodlithium enthält.

Jodlithium.

Nur durch längeres Stehen über Schwefelsäure erhält man nadelförmige Krystalle, welche von freiem Jod theilweise gelb gefärbt sind, und an der Luft äußerst schnell zerfließen.

3,102 Grm. derselben lieferten 0,897 schwefelsaures Lithion = 0,2373 Lithion = 7,64 Proc., welche 70,32 Proc. Jodlithium bilden. Hieraus folgt, daß das krystallisirte Salz $\text{LiJ} + 6\text{H}$ ist, und enthalten muß:

Jodlithium	71,10
Wasser	28,90
	<hr/>
	100.

Bromsaures Lithion.

Auch dieses Salz habe ich früher schon beschrieben ¹⁾. Es ist zerfließlich, nadelförmig krystallisirend, und verwittert bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure.

Salpetersaures Lithion.

Verdampft man die Auflösung im Wasserbade, so erhält man es als ein krystallinisches Pulver. Es ist sehr zerfließlich, und löst sich in Alkohol sehr leicht auf (viel leichter als das Natronsalz).

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 55, S. 63.

1,338 Grm., mit Schwefelsäure abgedampft, gaben 1,063 schwefelsaures Lithion = 0,281269 Lithion = 21,02 Proc. Es ist demnach wasserfreies $\text{Li}\ddot{\text{N}}$, welches enthalten muß:

Lithion	21,03
Salpetersäure	78,97
	<hr/> 100.

Chlorlithium.

Löst man Chlorlithium in starkem Alkohol auf, und läßt das Ganze unter dem Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so bilden sich undeutliche, leicht zerfließliche Krystalle, welche kein Alkoholat, sondern ein Hydrat mit dem halben Wassergehalt des schon bekannten sind.

I. 2,34 hinterließen beim starken Erhitzen 1,628 Chlorlithium.

II. 1,332 gaben 0,935 desselben.

In 100 Th. mithin:

	I.	II.	$\text{Li Cl} + 2\text{H.}$
Chlorlithium	69,57	70,19	69,92
Wasser			30,08
			<hr/> 100.

Um zu sehen, ob sich Chlornatrium und Chlorlithium nicht durch fast absoluten Alkohol trennen lassen, wurden 0,474 geschmolzenes Chlorlithium und 0,707 geschmolzenes und dann gepulvertes reines Chlornatrium mit Alkohol von 98 Proc. mehrere Tage in einem verschlossenen Gefäße hingestellt, und oft umgeschüttelt. Der mit Alkohol etwas ausgewaschene Rückstand betrug 0,658, und bestand aus Chlornatrium. Es hatten sich folglich 0,049 Chlornatrium aufgelöst, so daß eine scharfe Trennung auf diese Weise nicht ausführbar war.

Trennung von Lithion und Natron.

Später habe ich *ein Gemenge von Alkohol und Aether* zur Trennung von Chlornatrium und Chlorlithium ange-

wandt, und dabei Resultate erhalten, mit denen man wohl zufrieden seyn kann.

Behandelt man wasserfreies Chlorlithium mit gewöhnlichem Aether, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten, welche sich nicht vermischen; eine obere leichtere, Aether, der nur eine sehr geringe Menge Lithionsalz enthält, und eine schwerere, welche eine concentrirte Auflösung von Chlorlithium in Wasser ist, welches der Aether enthielt. Der größte Theil des Lithionsalzes bleibt aber natürlich ungelöst.

Dagegen wird Chlorlithium, selbst wenn es zuvor geschmolzen war, von einem Gemenge von gleichen Theilen wasserfreiem Alkohol und Aether vollständig aufgelöst, während nur eine Spur Chlornatrium dem Lithionsalze folgt.

0,977 Grm. reines, stark erhitztes Chlornatrium und eine unbestimmte Menge Chlorlithium wurden mit jenem Gemenge übergossen, und einige Tage unter öfterem Umschütteln hingestellt. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Aetheralkohol blieben 0,964 Chlornatrium zurück. Von 100 Th. dieses Salzes waren also 98,67 Th. wieder erhalten.

Diese Methode habe ich nun bei den später zu erwähnenden Analysen des phosphorsauren Natronlithions oft angewandt, und das Chlornatrium immer frei von Lithion erhalten. In Mineralien, wo die Menge beider Alkalien gewöhnlich nicht sehr bedeutend ist, wird der Fehler so klein, daß er auf das Resultat gewiß ohne Einfluß ist.

Phosphorsaures Natronlithion.

Unstreitig ist von allen Lithionsalzen dies eins der interessantesten, weil es durch seine Schwerlöslichkeit ein Mittel zur Entdeckung des Lithions ist, wo andere nicht mehr ausreichen. Berzelius hat zuerst diese Verbindung beschrieben, und die Art und Weise, sie aus lithion-

haltigen Flüssigkeiten niederzuschlagen, angegeben ¹⁾. Er analysirte sie durch Glühen mit kohlensaurem Kalk, und erhielt von 100 Th. 77,333 kohlensaures Alkali, welches etwa 90 Th. Chlormetall lieferte, woraus wasserfreier Alkohol das Chlorlithium auszog und 44,45 Chlornatrium zurückliefs. Hieraus schlofs er, das Salz bestehe aus gleichen Atomen neutralem phosphorsauren Natron und neutralem phosphorsauren Lithion $\text{Na}^2\ddot{\text{P}} + \text{Li}^2\ddot{\text{P}}$, dessen Zusammensetzung seyn würde:

Phosphorsäure	60,97
Natron	26,71
Lithion	12,32
	<hr/> 100.

Ich habe durch ziemlich zahlreiche Versuche auszumitteln gesucht, in wie weit dieses Doppelsalz eigentlich zur quantitativen Bestimmung des Lithions tauglich, und ob seine Zusammensetzung unter allen Umständen die von Berzelius angegebene sey.

Zu dem ersten Zweck wurden genau gewogene Mengen Lithionsalz unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln in das Doppelsalz verwandelt und dessen Menge bestimmt. Theils wurde Chlorlithium, aus kohlensaurem Lithion dargestellt, theils schwefelsaures Lithion, beide im geglühten Zustande, angewandt. Da das Chlorlithium so leicht Feuchtigkeit anzieht, was beim Wägen hinderlich ist, so habe ich später geradezu kohlensaures Lithion genommen, und diefs erst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Zur Umwandlung in das Doppelsalz diente entweder ein Gemenge von kohlensaurem und gewöhnlichem, aber ganz reinem, phosphorsaurem Natron, oder statt des letzteren, glasige Phosphorsäure ²⁾. Das Abdampfen

1) Untersuchung des Wassers von Karlsbad etc.; in Poggendorff's Annalen, Bd. 4 S. 245.

2) Leider ist dieselbe fast inmer kalkhaltig, ein Umstand, auf den

der alkalischen Flüssigkeit geschah in einer Platinschale, und wurde bis zur vollkommenen Trockne fortgesetzt, worauf die Masse mit kaltem Wasser aufgeweicht und das Doppelsalz auf dem Filtrum mit eben solchem ausgewaschen wurde. Das Filtrat wurde von Neuem abgedampft, und gab dann stets noch eine mehr oder minder grofse Menge des Salzes bei nachherigem Behandeln der Masse mit Wasser. Gewöhnlich wurde diefs noch ein oder zwei Mal wiederholt, und da in allen Fällen immer noch etwas Doppelsalz erhalten wurde, so liefs sich hieraus schon schliessen, dafs diese Bestimmungs- methode des Lithions für quantitative Zwecke nicht anwend- bar seyn könne.

Wenn die Verbindung $= \text{Na}^2\ddot{\text{P}} + \text{Li}^2\ddot{\text{P}}$ ist, so müs- sen 100 Chlorlithium 280 Th. derselben liefern.

Im Nachstehenden sind die wirklich erhaltenen Men- gen angegeben.

a) Mit phosphorsaurem und kohlensaurem Natron.

I.	124,3	(1,446 LiCl	=1,798)
II.	95,4	(2,563 -	=2,446)
III.	122,2	(3,589 -	=4,387)
IV.	143,6	(2,604 - ¹)	=3,739)
V.	89,0	(2,073 - ²)	=1,845).

b) Mit Phosphorsäure und kohlensaurem Natron.

VI.	97,1	(4,249 LiCl	=4,127)
VII.	92,8	(3,84 - ³)	=3,563).

Hieraus ergibt sich nun zunächst, dafs die Menge des phosphorsauren Natronlithions, welche man aus ei-

mich Hr. Prof. Otto in Braunschweig aufmerksam machte, und den ich vollkommen bestätigt fand.

- 1) Als Aeq. des angewandten 2,267 $\text{Li}\ddot{\text{C}}$.
- 2) Aeq. des angewandten 2,702 $\text{Li}\ddot{\text{S}}$.
- 3) Aeq. des angewandten 3,344 $\text{Li}\ddot{\text{C}}$.

nem Lithionsalze erhält, in jedem Versuche eine andere ist, und ferner, daß sie außerordentlich weit von derjenigen Menge entfernt bleibt, welche erhalten werden muß, wenn das Salz $= \text{Na}^2 \ddot{\text{P}} + \text{Li}^2 \ddot{\text{P}}$ ist.

Um diesen letzten Punkt festzustellen, überhaupt um zu ermitteln, ob das phosphorsaure Natronlithion unter allen Umständen dieselbe Zusammensetzung habe, wurden die bei den erwähnten Versuchen erhaltenen Proben analysirt, was folgendermaßen geschah.

Das Salz wurde geglüht, wobei es nur unbedeutend, oft fast gar nichts an Gewicht verliert, also wasserfrei ist. Alsdann löste man es in Chlorwasserstoffsäure auf, und schlug durch ein Gemisch aus Chlorcalcium und Ammoniak die Phosphorsäure nieder. Der Niederschlag war stets $\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$, wie die Zerlegung durch Schwefelsäure zeigte. Die mittelst Oxalsäure vom Kalk befreite Flüssigkeit wurde abgedampft, die nach dem Verflüchtigen des Salmiaks bleibenden Chloride wurden gewogen, mit einer Mischung aus Alkohol und Aether übergossen, und in einem luftdicht verschlossenen Gefäße einige Tage hingestellt. Das rückständige Chlornatrium wurde alsdann auf ein gewogenes Filtrum gebracht und sein Gewicht nach scharfem Trocknen bestimmt, wodurch sich die Menge des Chlorkaliums ergab.

Folgendes sind die Resultate von sechs Analysen dieser Art:

			(VII.)	(II.)	(III.)	(IV.)
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Phosphorsäure	58,666	60,47	57,82	59,81	54,60	52,58
Natron	7,845	7,87	13,06	15,27	26,78	28,38
Lithion	32,155	34,36	29,12	27,08	23,16	21,89
	<u>98,666</u>	<u>102,70</u>	<u>100</u>	<u>102,16</u>	<u>104,54</u>	<u>102,85.</u>

Der Ueberschuß rührt davon her, daß dem phosphorsauren Kalk gewöhnlich etwas kohlensaurer Kalk beigemischt war, der nicht besonders in Abzug gebracht wurde, besonders aber davon, daß die Phosphorsäure,

wie oben bemerkt, etwas phosphorsauren Kalk enthält. Eine Correction habe ich absichtlich nicht angebracht.

Das Resultat ist nun, daß das phosphorsaure Natronlithion ein Salz von ganz variabler Mischung ist, woraus sich die ungleichen Mengen zum Theil erklären, die man bei seiner Darstellung erhält. Zur analytischen Bestimmung des Lithions ist es ganz unbrauchbar.

Merkwürdigerweise weichen aber alle Analysen außerordentlich von der von Berzelius für das Salz gefundenen ab, so daß man annehmen muß, seine Zusammensetzung könne unter sonst äußerlich gleichen Bedingungen, was seine Bildung und Abscheidung betrifft, doch eine ganz verschiedene seyn.

Sehen wir nun, in wiefern die Analysen den bestimmten chemischen Proportionen entsprechen, so sind die Sauerstoffmengen folgende:

	1.	2.	3.
Phosphorsäure	32,87	33,88	32,40
Natron	2,00	2,01	3,34
Lithion	17,82	18,95	16,14
	19,82	20,96	19,48
	4.	5.	6.
Phosphorsäure	33,51	30,59	29,46
Natron	3,90	6,85	7,26
Lithion	15,01	12,84	12,14
	18,91	19,69	19,40

Der Sauerstoff der Basen verhält sich mithin zu dem der Phosphorsäure $\equiv 3 : 5$. Das Salz ist folglich ein ganz anderes, als man bisher geglaubt hat. Und in der That, das stark geglühte phosphorsaure Natronlithion, in schwacher Salpetersäure aufgelöst, *fällt die Silbersalze rein gelb*; es läßt sich nicht in Pyrophosphat verwandeln, eine Probe, die ich oftmals angestellt habe.

Das Salz ist also $R^3 \ddot{P}$, und Natron und Lithion sind darin ohne Zweifel isomorph, wie sie es auch in allen Fällen sind, wo sie in der Natur zusammen vorkommen, wie meine Versuche über den Amblygonit noch kürzlich

bewiesen haben. Nichts destoweniger scheint zwischen ihnen ein einfaches Verhältniß stattzufinden, wie die Analysen andeuten. Dasselbe wäre nämlich:

in I. und II.	= 1 : 9	$\text{Na}^3\text{P} + 9\text{Li}^3\text{P}$
in III.	= 1 : 5	$\text{Na}^3\text{P} + 5\text{Li}^3\text{P}$
in IV.	= 1 : 4	$\text{Na}^3\text{P} + 4\text{Li}^3\text{P}$
in V.	= 1 : 2	$\text{Na}^3\text{P} + 2\text{Li}^3\text{P}$
in VI.	= 1 : $1\frac{1}{2}$	$2\text{Na}^3\text{P} + 3\text{Li}^3\text{P}$

Ich lege indessen auf dieses Verhältniß keinen großen Werth, da es ohne Zweifel ein ganz zufälliges ist, von Bedingungen abhängig, die sich schwerlich möchten feststellen lassen. Nur so viel ist sicher, daß das phosphorsaure Natronlithion, wie es bei meinen Versuchen sich gebildet hat, unter allen Umständen

war.

Es würde ziemlich zwecklos seyn, nach den angegebenen Resultaten zu berechnen, wie viel von dem Salze in den früher erwähnten Versuchen aus gewogenen Mengen Lithionsalz hätte erhalten werden müssen, da doch ein erneuertes Abdampfen stets die Bildung einer neuen Quantität zur Folge hatte.

VI. *Versuche, das Atomgewicht des Urans zu bestimmen; von Carl Rammelsberg.*

Mehrere Chemiker haben sich bemüht das Atomgewicht des Urans zu bestimmen, seit Pélégot entdeckt hatte, daß das grüne Uranoxydul durch Wasserstoffgas zu Oxydul reducirt wird, und diesem Oxydul ein krystallisirtes Chlorür von interessanten Eigenschaften entspricht.