

Untersuchungen über den Salzcharakter des Lithiumhydrids.

VON KURT MOEBS.

Mit 3 Figuren im Text.

A. Einleitung.

Die Fähigkeit, mit Wasserstoff Verbindungen einzugehen, beschränkt sich, wie schon lange bekannt, nicht allein auf Metalloide und einige amphotere Elemente. Auch die Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie einige Vertreter der seltenen Erden und das Kupfer sind imstande, mit Wasserstoff — zum Teil wohldefinierte — Verbindungen zu bilden. Da diese Stoffe schon durch ihr Aussehen sich erheblich von den in ihnen enthaltenen Metallen unterscheiden, andererseits die sie aufbauenden Elemente in molekularen Mengenverhältnissen enthalten, hat man schon seit langem die Ansicht fallen gelassen, sie als Legierungen, ähnlich dem Palladiumwasserstoff anzusehen. Immerhin erfordert die wichtige Charakterisierung dieser Verbindungen, die sich vielleicht auch untereinander noch unterscheiden, eine eingehendere Prüfung ihrer Eigenschaften. Das Lithiumhydrid stellt einen besonders gut zugänglichen Vertreter der genannten Klasse von Verbindungen dar, weil es sich im Gegensatz zu anderen durch relativ große Beständigkeit auszeichnet. Ist es schon an und für sich merkwürdig, daß Elemente von so ausgesprochen metallischem Charakter, wie die Alkalien und Erdalkalien mit dem Wasserstoff, dem wir auch metallische Eigenschaften zuzuschreiben gewohnt sind, normale Verbindungen nach molekularen Mengenverhältnissen zu bilden imstande sind, so ist es noch um so auffallender, daß dieser Stoff einen durchaus salzähnlichen Habitus besitzt. Da es von allgemeinem Interesse ist, einen tieferen Einblick in den Aufbau dieser Substanz zu gewinnen und insbesondere die Rolle, die dem Wasserstoff bei der Bildung der Verbindung zugefallen ist, kennen zu lernen, wurden in der vorliegenden Arbeit die wichtigsten Eigenschaften untersucht, die in der gewünschten Richtung Klarheit schaffen konnten.

B. Präparativer Teil.

1. Geschichtliches und Prinzip der Darstellungsmethode.

Die Verbindung LiH ist schon seit langem bekannt, aber in der Literatur nur selten erwähnt. Im Jahre 1896 veröffentlichte GUNTZ¹⁾ als erster eine ausführliche Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften, auf die ich hiermit verweise. Kurze Zeit später erschien von demselben Autor eine Methode zur Bestimmung der Bildungswärme.²⁾ Auch H. MOISSAN³⁾, der eine Reihe anderer Metallhydride zuerst darstellte, beschäftigte sich mit der Untersuchung dieses Körpers. Aus neuerer Zeit stammen die Angaben von DAFERT und MIKLAUZ⁴⁾ über Bildung und Eigenschaften der Substanz im Zusammenhang mit der Entdeckung der verschiedenen Lithium-Stickstoff-Wasserstoffverbindungen. Sie bringen aber im wesentlichen nichts Neues.

Um unserer Aufgabe gerecht zu werden, kam es vor allem darauf an, mit möglichst reinen Substanzen zu arbeiten. Alle genannten Forscher hatten das Hydrid durch Überleiten von Wasserstoff über geschmolzenes Lithium bei Rotglut dargestellt und dabei recht reine Produkte erhalten. Dieselbe prinzipielle Methode fand daher auch hier Anwendung. Die Herstellung reinen Wasserstoffs und die Beschaffung reinen Lithiummetalles bot keine Schwierigkeiten. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt. Das benutzte Lithiummetall wurde in reinster Qualität von E. MERCK in Darmstadt bezogen.

In Anlehnung an die Erfahrungen der oben erwähnten Autoren und eigene Vorversuche wurde die Apparatur zur Darstellung des Lithiumhydrids, wie folgt, eingerichtet.

2. Apparatur.

(Vgl. Figur 1.)

Ein aus 4 U-Rohrzellen bestehender Elektrolysierapparat (1), der mit reinster 30—40%iger Kalilauge beschickt war, diente zur Bereitung des Wasserstoffs. Die Elektroden waren aus Nickel. Der Gasstrom wurde von mitgerissenem Sauerstoff in einem 30 cm langen Platinasbestrohr (3) befreit, das mit 0,5 Amp. elektrisch geheizt wurde. Anschließend folgte ein Barometer (4), das lang genug war,

¹⁾ C. R. **122** (1896), 245.

²⁾ C. R. **123** (1896), 694.

³⁾ C. R. **136** I (1903), 591.

⁴⁾ Monatshefte f. Chemie **31** (1910), 981; **33** (1912), 63—69.

ein Evakuieren des Systems zu gestatten. Der noch feuchte Wasserstoff wurde dann durch eine ausgiebige Trocknungsanlage, bestehend aus zwei zugleich als Reservoir dienende, 10 Liter fassende Waschflaschen (5) mit konzentrierter Schwefelsäure, sodann durch ein etwa 40 cm langes mit Phosphorpentoxyd (6) und ein ebenso langes mit metallischem Natrium (7) gefülltes Rohr zum Hahn (8) geleitet, welcher dem Wasserstoff den Weg zu dem Reaktionsrohr (12) sperrte. Dieses war beiderseits offen und bestand aus glasiertem Porzellan. Es hatte eine lichte Weite von etwa 30 mm. Seine beiden

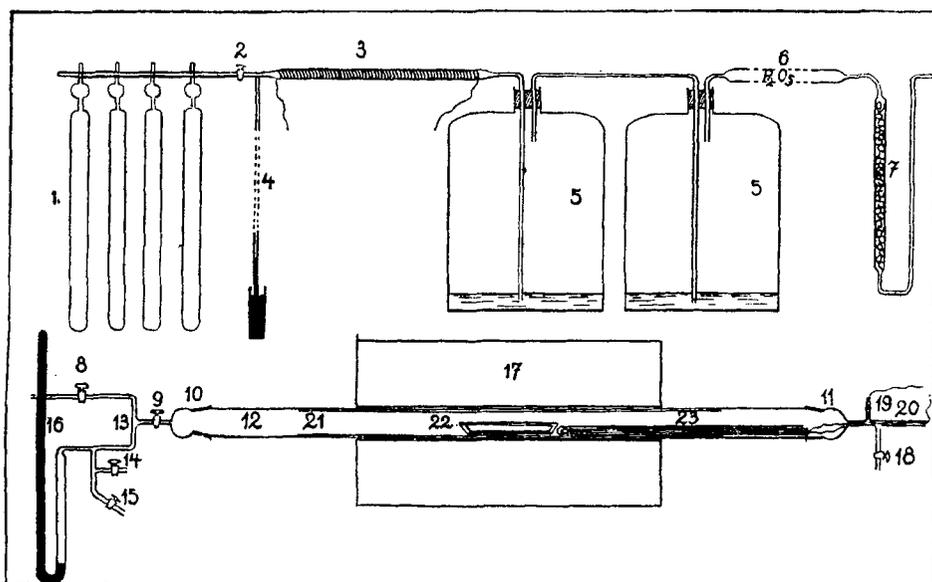


Fig. 1.

Enden waren durch 2 Glasschliffkappen (10) und (11) völlig gasdicht verschließbar. Diese brauchten meist nicht gekühlt zu werden, da sie beide etwa 15 cm von den Rändern des elektrischen Ofens (17) entfernt lagen, in welchen das Porzellanrohr eingeführt war. Ein T-Stück (13) vermittelte die Verbindung des letzteren einerseits mit der Wasserstoffzufuhr, andererseits mit dem geschlossenen Manometer (16). Die Hähne (14) und (15) führten nach außen und hatten den Zweck, auch andere Apparate mit der Wasserstoffzufuhr in Verbindung zu bringen, unter gleichzeitiger Benutzung des Manometers (16). Die Schliffkappe (11) endigte nach außen durch den Hahn (18), durch welchen es ermöglicht wurde, einen Wasserstoff-

strom durch das Porzellanrohr hindurchzuleiten. (19) und (20) waren Rohrverengungen, die zur Einführung der Drähte des Thermoelementes dienten, welches zur Temperaturmessung bestimmt war. Die Drähte bestanden aus Silber und Konstantan. Da keine große Genauigkeit gefordert wurde, genügte es. Geeicht wurde es nach einem anderen Ag-Konstantanelement, dessen Temperaturkurve bekannt war. Zur Isolierung wurde das Element in ein Quarzröhrchen (23) eingeschoben, welches, um dem Angriff der Dämpfe des LiH zu entgehen, noch von einem einseitig geschlossenen, dünnwandigen Eisenrohr umgeben war. Die Lötstelle wurde in größtmögliche Nähe des Eisenschiffchens gebracht (22). Die Messung der elektromotorischen Kraft geschah entweder durch Kompensation oder mit Hilfe eines empfindlichen Millivoltmeters. Um die Dämpfe des Lithiumhydrids, die auf Glas, Porzellan, Quarz ungemein stark zerstörend wirken, vom Porzellanrohr fernzuhalten, wurde ein nahtloses Stahlrohr (21) von etwas kleinerem Durchmesser eingesetzt, welches so angebracht wurde, daß es nach beiden Seiten etwas aus der Ofenzone herausragte. Zur Aufnahme des Metalles diente ein Doppelschiffchen aus Elektrolyteisenblech¹⁾, das passend zurechtgebogen wurde. Anderes Metall, mit Ausnahme des Nickels, ist wegen der leichten Legierungsfähigkeit des Lithiums nicht anwendbar. Gewöhnliches Eisen gibt etwas Kohlenstoff an das Metall ab, wirkt daher ungünstig auf den Reinheitsgrad. Bei der gesamten Apparatur waren Gummiverbindungen so weit als irgend möglich vermieden. Nur an besonders beanspruchten Stellen wurden kurze Enden besten Vakuumschlauchs verwendet.

3. Analyse der Ausgangsstoffe.

Um volle Sicherheit zu geben, daß der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff beim Passieren des Platinasbestrohres auch völlig von mitgerissenem Sauerstoff befreit wurde und sich auf dem Wege durch die Apparatur nicht irgendwie verunreinigte, wurde das aus dem System austretende Gas noch einer Analyse unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde ein bestimmtes Volumen Wasserstoff durch Hahn (14) oder (15) in eine HEMPELSche Gasbürette übergefüllt, in dieser mit einem gemessenen Quantum Luft gemischt und im Palladiumasbest-

¹⁾ Zu beziehen von den LANGBEIN-PFANNHAUSER-Werken, Leipzig-Sellerhausen.

röhrchen nach der Vorschrift von C. WINKLER¹⁾ verbrannt. Das Ergebnis gab folgendes Bild:

	I	II
Angewendeter Wasserstoff	24,30	21,8 ccm
Angewendeter Wasserstoff und Luft	97,80	93,2 "
also Luftmenge	73,50	71,4 "
davon Sauerstoff	15,44	15,0 "
Der verwendete Wasserstoff verbraucht an O ₂	12,15	10,9 "
Es verschwinden also theoretisch	36,45	32,7 "
Der verbleibende Rest beträgt dann	61,35	60,5 "
Gefunden wurde	61,40	59,8 "

Bei einem Gehalt an fremden Gasen (O₂, N₂ usw.) hätten die gefundenen Zahlen höher ausfallen müssen als die berechneten. Also war der Wasserstoff tatsächlich frei von Beimengungen.

Ebenso wurde das Lithiummetall auf seinen Reinheitsgrad geprüft. Als Verunreinigungen konnten in Betracht kommen: Lithiumhalogenide, Lithiumnitrid, Lithiumcarbid, Lithiumhydroxyd, Eisen, andere Alkali- und Erdalkalimetalle und Silicium. Eine qualitative Untersuchung auf diese Stoffe nach dem üblichen Gang der Analyse auf Kationen, ferner mit ammoniakalischer Silberlösung, mit Silbernitrat, NESSLERS Reagens usw. zeigte entweder negatives Ergebnis oder nur Spuren. Zur Feststellung des quantitativen Gehalts waren zwei Wege möglich: 1. Die Titration, 2. die Messung des bei der Einwirkung auf Wasser in Freiheit gesetzten Wasserstoffs. Die Titration einer bekannten Menge Metall unter Benutzung von Methylorange als Indikator mit $\frac{1}{10}$ n-HCl ergab folgende Zahlen:

99,4%, 100,6%, 99,8%.

In diesen Werten war aber auch der Lithiumgehalt aus Lithiumnitrid, Lithiumcarbid und Lithiumhydroxyd enthalten, die als Verunreinigungen auftreten. Ein absolut sicheres Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an freiem Lithium bot nur die zweite Methode. Ein bequem zu handhabender Apparat für diese Untersuchung wird weiter unten beschrieben werden. Bei beiden Methoden erfolgte die Gewichtsbestimmung in der Weise, daß ein unter Paraffinöl blank gemachtes Stück Metall in 3mal gewechseltem wasserfreien Äther von anhaftendem Öl befreit und in einem evakuierten Wägeglastisch gewogen wurde. Die Veränderung des Lithiums durch die Einwirkung des Stickstoffs der Luft wird dadurch fast ganz ausgeschaltet. Die zweite Methode lieferte folgenden Prozentgehalt:

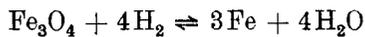
99,8%, 99,2%, 100,3%.

¹⁾ HEMPEL, Gasanalytische Methoden, S. 136.

Die Übereinstimmung beider Ergebnisse beweist, daß das benutzte Metall in der Tat praktisch frei von Verunreinigungen war, was auch von der Firma E. MÉRCK laut Erkundigung garantiert wurde.

4. Die Darstellung des Präparates.

Eine Grundbedingung für ein sauberes Arbeiten war es von vornherein, daß sämtliche Eisenteile, also Stahlrohr, Schiffchen und Schutzrohr für das Thermoelement frei von absorbierten schädlichen Gasen und anhaftenden Verunreinigungen waren und auf das sorgfältigste vorher reduziert wurden. Denn es war klar, daß der bei Rotglut aus Eisenoxyden und Wasserstoff entstehende Wasserdampf das Lithium und bereits gebildetes Lithiumhydrid zerstören würde. Zunächst wurden daher die Eisengeräte mit Chromsäure und Äther-Alkohol behandelt, namentlich, um die stets anhaftenden öl- oder fettartigen Substanzen zu entfernen. In das Porzellanrohr eingeführt, wurden sie nach mehrmaligem Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff zunächst im Vakuum so lange auf Temperaturen von 800 bis 900° unter dauerndem Wirken der Ölpumpe erhitzt, bis das Manometer keinen Dampfdruck mehr anzeigte. Dann wurde Wasserstoff zugelassen. Durch mehrmaliges Auspumpen und Wiederfüllen mit Wasserstoff konnte jedoch keine völlige Reduktion erzielt werden. Denn die Reaktion:



stellt bekanntlich ein Gleichgewicht dar. Zwar wirkte der Wasserstoff hier im Überdruck, da stets genügend nachströmen konnte, und verschob daher das Gleichgewicht stark nach rechts. Begünstigt wurde dies noch durch die Kondensation des gebildeten Wasserdampfes an den kälteren Stellen des Rohres. Sobald man aber evakuierte, füllte sich das ganze Rohr mit dem Wasserdampf des Kondenswassers, und das Gleichgewicht ging wieder nach links zurück. Offenbar konnte das Ziel nur erreicht werden durch Anwendung eines Gasstromes und Vertreibung des kondensierten Wassers ohne Evakuieren. Wasserstoff wurde daher unter dem geringen Überdruck der gehobenen Flüssigkeitssäule in den Elektrolysezellen mehrere Stunden durch das Reaktionsrohr bis zum Erkalten geleitet. Das an den kalten Stellen, namentlich am Schliff [(10) und (11)] und dem anschließenden System kondensierte Wasser wurde durch Fächeln mit einer kleinen leuchtenden Flamme wieder zum Verdampfen gebracht und so dem abführenden Gasstrom bei-

gemengt. Auf diese Weise wurde das Eisen völlig oxydfrei erhalten. Selbstverständlich wurden auch die nicht in der heißen Zone liegenden Teile mitreduziert.

Nach diesen Vorbereitungen konnte der eigentliche Versuch in Angriff genommen werden. Das Lithiummetall, welches für gewöhnlich unter Paraffinöl aufbewahrt wird, ließ sich leicht durch Schaben mit dem Messer von dem schwarzen Überzug von Nitrid befreien. Je nach Größe der Schiffchen wurden 1—2 g für jeden Versuch benutzt. Durch 3maliges Spülen in über Natrium getrocknetem Äther wurde das anhaftende Paraffinöl entfernt, das Metall dann in das bereitgestellte Schiffchen und dieses in das Reaktionsrohr möglichst schnell eingeschoben. Je rascher das Einführen der Substanz und das darauffolgende Evakuieren des Porzellanrohres und Füllen mit Wasserstoff vor sich ging, um so weniger liefen die Schnittflächen an. Etwa $\frac{1}{4}$ Stunde wurde sodann Wasserstoff durch das Rohr geleitet und dabei langsam auf einige 100° erwärmt, um alle flüchtigen Stoffe aus dem Reaktionsraum zu entfernen, dann der Gasstrom abgestellt und auf Rotglut erhitzt. Die Temperaturpunkte, bei denen die Absorption von Wasserstoff erkennbar einsetzte, schwankten ziemlich stark zwischen 400 und 540°. Wie wiederholte Beobachtungen lehrten, stieg dann die Menge des in gleichen Zeiten aufgenommenen Wasserstoffs langsam mit der Temperatur bis zu einem Maximalwert an, um dann wieder ein wenig zu sinken, bis bei einem Temperaturpunkte die Absorptionsmenge plötzlich auf einen vielfach höheren Wert hinaufschnellte. Der Eintritt der stürmischen Reaktion vollzog sich zwischen 600 und 630°. Der Vorgang dürfte wohl darauf beruhen, daß zunächst bloß eine träge Oberflächenreaktion stattfindet, während bei höheren Temperaturen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit größer und die Diffusion des Wasserstoffs ins Innere leichter geworden ist, der Angriff stärker einsetzt und die dabei frei werdende Wärmemenge das oberflächlich gebildete Hydrid zum Schmelzen bringt, so daß eine große Anzahl neuer Angriffsherde geschaffen wird. Sobald die Absorption des Wasserstoffs stürmischen Charakter annahm, wurde der Druck so reguliert, daß er nicht mehr als 400—500 mm betrug, weil die Bildung langsam vor sich gehen sollte. Eine weitere Verminderung des Druckes hätte die immerhin merkliche Verdampfung des Lithiumhydrids zu stark begünstigt, was im Gegenteil zu vermeiden war. Um die letzten Reste des Lithiums mit Wasserstoff in Reaktion zu bringen, wurde die Temperatur dann rasch bis über den Schmelz-

punkt des Lithiumhydrids (vgl. w. u.) auf etwa 700° erhöht und nach dem gänzlichen Aufhören der Absorption im Wasserstoffstrom langsam abgekühlt, um günstige Bedingungen für die Kristallisation zu schaffen.

Wenn man nach dem Erkalten die Substanz aus dem Reaktionsrohr herauszuholen versucht und statt der oben angegebenen zwei Schiffchen nur eines benutzt hat, dann findet man stets dieses fast völlig leer und das erstarrte Hydrid zwischen Boden des Schiffchens und Stahlrohrwand. Die unangenehme Eigenschaft, im geschmolzenen Zustande über die Wände des Gefäßes zu klettern, teilt das Lithiumhydrid mit anderen Lithiumverbindungen, z. B. dem Trilithiumamid Li_3NH_2 . Abhilfe konnte nur durch Anwendung von zwei ineinandergestellten Schiffchen geschaffen werden. Diese mußten möglichst kurz sein, damit die geschmolzene Substanz sich so wenig wie möglich ausbreitete und so die Ausbeute verringerte. Zweckmäßig überhöhten die Wände des äußeren Schiffchens die des inneren. In einem solchen Gefäß fand sich das Lithiumhydrid nach der Bildung immer in den Zwischenräumen zwischen äußerem und innerem Schiffchen als erstarrte Schmelze. Ein erheblicher Anteil hatte sich stets verflüchtigt und an den Wänden des Stahlrohres niedergeschlagen. Um ihn nach Möglichkeit einzuschränken, empfahl es sich, die heiße Reaktionszone so klein zu machen, wie es angängig ist, also den elektrischen Ofen recht kurz zu wählen, und vor allem die starke Erhitzung abzukürzen.

Aus dem Doppelschiffchen konnte die Substanz nur auf dem Wege entfernt werden, daß man mit möglicher Geschwindigkeit über einem Stück Glanzpapier die beiden Schiffchen mit Zangen auseinanderbog, wobei die am Eisen ziemlich fest haftenden Teile der Schmelze einigermaßen leicht absprangen. Vom Glanzpapier wurde die Substanz in bereitstehende Wägegläschen geschüttet und diese im Exsikkator, am besten im Dunkeln und im Vakuum, aufbewahrt. Bei dieser Handhabung ist es angesichts der großen Empfindlichkeit natürlich unvermeidlich, daß das Präparat teilweise Wasserdampf anzieht. Die Reinheit des Produktes kann, wenn nicht schnell und geschickt gearbeitet wird, bedeutende Einschränkungen erleiden. Die Ausbeuten betragen 50—70%.

Das war recht gering. Der Hauptverlust lag in dem Anteil der an der Oberfläche der Schiffchen haften gebliebenen Substanz, zu einem recht erheblichen Teil trug aber auch die Menge des ver-

dampften Hydrids dazu bei. Es lag daher der Gedanke nahe, gerade aus dieser hier schädlichen Eigenschaft Nutzen zu ziehen, indem man durch Verdampfen und Niederschlagen an einem in das Reaktionsgefäß eingeführten wassergekühlten Rohr das gebildete Lithiumhydrid auf einen kleinen Raum konzentrierte und so die Ausbeute erhöhte. Dabei konnte auch mit ziemlicher Sicherheit erwartet werden, daß die Substanz sich in Kristallen abscheiden würde, was für die Bestimmung der Kristallform von großer Wichtigkeit gewesen wäre. Die Versuche verliefen leider ohne Erfolg. Führte man das Kühlrohr über das Schiffchen hinweg durch die ganze heiße Zone hindurch, so wurde die Temperatur derart heruntergedrückt, daß es gar nicht zur Bildung von Lithiumhydrid kam. Brachte man das Rohr dagegen nur in unmittelbare Nähe des Schiffchens durch einseitige Einführung, so setzte sich verdampftes Hydrid in gleicher Weise wie früher an den Rohrwandungen des Stahlrohres über dem Schiffchen fest.

Da auf diesem Wege eine bessere Ausbeute nicht zu erlangen war, wurde versucht, durch Abänderung der Apparatur das Ziel zu erreichen, die nun folgendes Bild zeigte. Auf ein senkrecht stehendes einseitig geschlossenes Rohr aus Quarz — oder Porzellan —, das im Innern durch ein unten mit eingeschweißtem Boden versehenes Stahlrohr geschützt war, war ein Glasschliff aufgesetzt, der sich flaschenartig nach oben erweiterte. In seine Wandung mündete eine Anzahl Rohransätze zur Kommunikation mit Pumpe und Wasserstoffzufuhr, sowie zur Einführung der Thermolementdrähte. Der obere Rand der Verschlusskappe war abgeschliffen und wurde durch eine aufgeleimte planparallele Glasplatte verschlossen. Ein kleiner, aus einem kurzen Stück dünnsten Stahlrohres angefertigter Tiegel, der zur Aufnahme des Metalls diente, befand sich auf dem Boden des Schutzrohres. Das Thermolement lag zwischen Quarz- und Stahlrohr, mit seiner Lötstelle in Höhe des Tiegels. Das Ganze wurde nur so weit in einen elektrischen Ofen eingesenkt, als es notwendig war, um den Tiegel auf die Bildungstemperatur des Lithiumhydrids zu erhitzen. Auf diese Weise war der schädliche Raum der erhitzten Zone und die freie Oberfläche des geschmolzenen Hydrids auf ein Minimum herabgesetzt, so daß die Bedingungen für eine größere Ausbeute gegeben waren. Die Reduktion des Eisens, die am besten in der ursprünglichen Apparatur vorgenommen wird, und die Darstellung des Präparates erfolgte nach den angegebenen Regeln. Durch das auf dem Schliff angebrachte Fenster konnte der Vorgang

der Reaktion beobachtet werden. Irgendwelche besonderen Ursachen für das Überklettern der Schmelze ließen sich jedoch nicht feststellen. Letzteres unterblieb überhaupt bei Anwendung genügend hoher Tiegel und dürfte daher wohl lediglich durch das Aufschäumen verursacht sein. Über 700° wurde in der Zone des Temperaturgefälles Nebelbildung wahrgenommen. Diese mußte von verdampftem Lithiumhydrid herrühren, da mit Wasserstoffüberdruck gearbeitet wurde und zufällige frühere Beobachtungen im Vakuum eine Dissoziationsspannung von 30—40 mm bei der angewandten Temperatur ergeben hatten. Es geht daraus hervor, daß das Lithiumhydrid um 700° als solches im Dampfzustand existenzfähig ist.

Mit Hilfe dieser Apparatur gelang es tatsächlich, Ausbeuten bis zu 90% zu erhalten. Die Methode hatte nur den Nachteil, daß das Entfernen der Schmelze aus dem Tiegel, die nur in Ausnahmefällen, wenn sehr scharf abgekühlt worden war, in einem Stück herausprang, nur unter großen Schwierigkeiten durch Bearbeitung mit Hammer und Schraubstock gelang. Infolgedessen war das Lithiumhydrid lange Zeit der Luft ausgesetzt, aus der es Wasserdampf anzog. Auch war naturgemäß ein geringer Karbidgehalt nicht zu vermeiden. Das Produkt zeigte nie das schöne Aussehen des im liegenden Rohr dargestellten Präparates.

5. Analyse der Präparate.

Qualitativ wurden bei den so dargestellten Produkten nur dieselben Spuren von Verunreinigungen gefunden wie bei Lithiummetall. Es waren dies Lithiumhydroxyd, Lithium-Stickstoff-Wasserstoffverbindungen — besonders bei gelb gefärbten Präparaten (Nachweis mit NESSLERS Reagens) —, Lithiumkarbid — durch graue Färbung erkennbar — (Nachweis durch Geruch nach Azetylen an feuchter Luft) und Eisen (aus der Anziehung durch den Magneten nachweisbar). Alle diese wurden höchstens in Spuren festgestellt. Nur die nach dem letztbeschriebenen Verfahren hergestellten Präparate zeigten geringen Karbidgehalt.

Für die quantitative Analyse der Präparate lieferte nur die Bestimmung des durch Wasser in Freiheit gesetzten Wasserstoffs genaue Angaben. Nebestehender Apparat (Fig. 2) gestattete eine rasche und bequeme Messung. Das untere Ende einer oben und unten mit Hahn (h_1 h_2) und Niveauröhr versehenen Gasbürette war durch ein Stück dicken Vakuumschlauchs mit dem Rohr eines umgestülpten Trichters verbunden, dessen Ränder an zwei gegenüber-

liegenden Stellen nach oben umgebogen waren. Der Trichter hing etwa bis in Höhe des Schlauchstückes in einem größeren Gefäß mit Wasser. Ein Gläschen der darunter gezeichneten Art, zwei aufeinander geschliffene Kappen mit Stiel, diente zur Aufnahme der Substanz, sowie gleichzeitig als Wäggläschen, vorteilhaft durch sein geringes Gewicht und Volumen. Eine gewogene Menge — nicht mehr als 0,02 g etwa — wurde im geschlossenen Gläschen so unter die Trichteröffnung getaucht, daß die Stiele an den gewölbten Randstellen nach außen ragten. Bei geschlossenem Hahn (h_2) wurde dann durch Auseinanderziehen der Stiele der Inhalt des Gläschens mit dem Wasser in Berührung gebracht, wobei der in Freiheit gesetzte Wasserstoff sich darüber sammelte. Bei geöffnetem Hahn (h_2) konnte dann das Gas, während durch Senken des Niveauröhres eine geringe Saugwirkung ausgeübt wurde, langsam in die Bürette steigen und unter Atmosphärendruck sein Volumen bestimmt werden. Wenn nötig, ließ sich unmittelbar noch eine weitere analytische Untersuchung anknüpfen. Die abgelesenen Zahlen enthielten aber noch den Rauminhalt des Wäggläschens, abzüglich des Volumens der Substanz — letzteres eine zu vernachlässigende Größe. Durch Auswägen mit Quecksilber oder Wasser war dieser ein für allemal festgestellt worden und betrug etwa 1 cm.

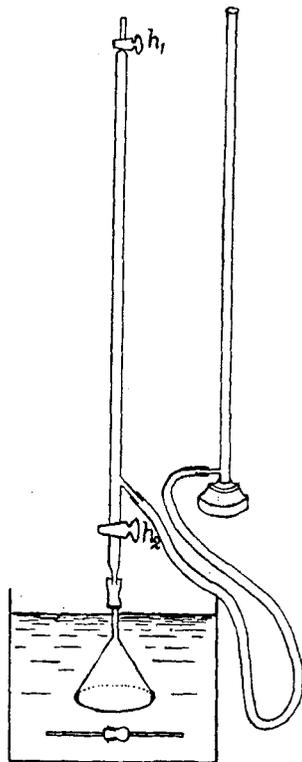


Fig. 2.

Die an den einzelnen Präparaten vorgenommenen Messungen ergaben folgenden Prozentgehalt an Lithiumhydrid als Mittelwerte:

Im Horizontalrohr:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
73%	81%	100%	95,5%	99,8%	98%

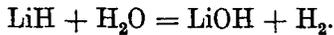
Im Vertikalrohr: 94%.

Präparat I und II ergaben deshalb so schlechte Resultate, weil die Reduktion des Eisens unvollständig gewesen war. Präparat III wurde für die Bestimmung der Dichte und Wärmetönung, Präparat V

für die Untersuchung der spezifischen Wärme, die übrigen Präparate IV und VI für die anderen Zwecke verwendet, bei denen es nicht auf allzu großen Reinheitsgrad ankam. Das im Vertikalrohr hergestellte Lithiumhydrid zeigt deutlich geringeren Gehalt (aus den angegebenen Gründen).

6. Einige allgemeine Eigenschaften der Verbindung.

Das auf die angegebene Weise hergestellte Lithiumhydrid ist eine rein weiße Schmelze von kristallinischem Bruch. Die Bruchstellen, wie auch blanke Kristallflächen, zeigen lebhafte Opaleszenz. In dicken Schichten ist es durchscheinend, in dünnen Stücken klar durchsichtig. Die von den früheren Autoren beobachteten Eigenschaften konnten nur bestätigt werden. Bemerkenswert ist vor allem seine enorme Empfindlichkeit gegen Wasserdämpfe, die die Handhabung außerordentlich erschwert. Es wird zersetzt gemäß der Gleichung:



Ebenso wie Wasser, nur im Grade verschieden, wirken Säuren und Alkohole. Besonders betont zu werden verdient ferner seine beträchtliche Reaktionsfähigkeit gegen freie Kieselsäure und Silikate bei hohen Temperaturen. Geräte aus Glas, Quarz oder Porzellan werden völlig zerstört unter Freimachung von Silicium. Lösungsmittel, die die Substanz lösen und unverändert wieder abscheiden, konnten nicht gefunden werden. Im Tageslicht färbt sich Lithiumhydrid erst rosa, braun und schließlich rein blau, ohne anscheinend seine Zusammensetzung zu ändern. Künstliche Bestrahlung eines rein weißen Präparates im Quarzrohr durch ultraviolette Strahlen rief eine lebhafte Blaufärbung ohne Gasentwicklung hervor. Eine mikroskopische Betrachtung der blauen Varietät zeigte eine große Zahl von Spalten und Bläschen, die bei rein weißen Stücken nicht zu bemerken waren. Möglicherweise rührten sie von frei gemachtem Wasserstoff her. Eine Änderung in der Zusammensetzung ließ sich nicht nachweisen. Es sind dies die gleichen Erscheinungen, wie sie auch beim blauen Steinsalz bzw. rotblauen Sylvin zu beobachten sind, und wie sie auch bei farblosen Stücken der letzteren durch künstliche Bestrahlung mit Kathodenstrahlen hervorgerufen werden können. Analog verhalten sich im übrigen die Hydride der anderen Alkalimetalle KH, NaH, RbH, CsH, bei denen ELSTER und GEITEL¹⁾ Färbungen unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen nachgewiesen haben.

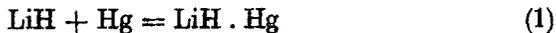
¹⁾ *Phys. Z.* 11 (1910), 257—262.

C. Physikalischer Teil.

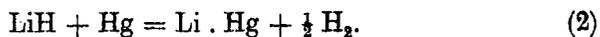
Die Ergebnisse der präparativen Vorarbeiten gestatteten nunmehr, die eigentliche Lösung des Problems in Angriff zu nehmen. Die eingangs erwähnte Aufgabe läßt sich in prägnanter Form auch so definieren: Es handelte sich darum, festzustellen, ob die Verbindung LiH als ein Salz anzusehen ist oder nicht. Dieses Ziel konnte allein durch die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Substanz erreicht werden, welche uns nur recht lückenhaft bekannt sind. Insbesondere war die Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit dazu bestimmt, eine entscheidende Antwort auf die Frage zu geben. Zunächst jedoch wurden einige allgemeinere physikalische Eigenschaften, wie Kristallform, Dichte, Wärmetönung und spezifische Wärme untersucht, ihre Daten festgelegt und mit denen anderer Salze verglichen. Als solche kamen mit Rücksicht auf die Einwertigkeit des Wasserstoffs und die Stellung des Lithiums im periodischen System speziell die Alkalisalze der Halogene in Betracht. Wenn auch von vornherein nicht erwartet werden konnte, daß ein solcher Vergleich strenges positives Beweismaterial liefern würde, so konnte doch eine Ähnlichkeit im Verhalten mit dem der Alkalihalogenide eine Bejahung der Frage sehr wahrscheinlich machen und kam als akzessorisches Moment zu den sich sonst ergebenden direkten Beweisgründen hinzu.

I. Die Reaktion mit Quecksilber.

Durch die Entdeckung, daß Lithiumhydrid mit Quecksilber in Reaktion tritt, schien die Frage anfangs in verneinendem Sinne ihre Lösung finden zu sollen. Lithiumhydrid wird, wie ein Versuch zeigte, in der Kälte von Quecksilber nicht angegriffen. In der Siedehitze jedoch reagieren beide miteinander. Die Einwirkung vollzieht sich, wenn auch langsam, so doch vollständig. Dieser Fall kommt bei Salzen im allgemeinen nicht vor. Der Vorgang läßt aber zwei Deutungen zu. Entweder löst sich Lithiumhydrid als solches, wie ein Metall:

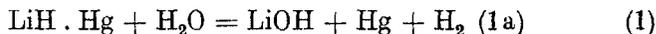


— dann hätten wir der Verbindung metallische Eigenschaften zuzuschreiben — oder es findet Zersetzung statt unter Bildung von Lithiumamalgam bzw. einer Lithiumquecksilberverbindung nach molekularen Mengenverhältnissen und Wasserstoff:



Diese Erklärung wäre aber durchaus mit der Auffassung der Verbindung als Salz in Einklang zu bringen, indem man annimmt, daß das Quecksilber als das stärkere den Wasserstoff aus seiner nicht allzu festen Verbindung mit Lithium verdrängt. Aus den Daten ZUKOWSKYS¹⁾ berechnet sich die Bildungswärme eines Amalgams im Verhältnis von 1 Grammatom Li zu 1 Grammatom Hg zu etwa 20000 cal., was dem für LiH bestimmten Wert von etwa 21000 cal. (s. w. u.) außerordentlich nahe kommt.

Die Frage, welche Deutung der Vorgang verlangt, ließ sich leicht durch das Experiment entscheiden. Gleichung (1) verläuft ohne, Gleichung (2) mit Wasserstoffentwicklung. Da aber durch das siedende Quecksilber die Prüfung, ob Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird, sehr erschwert wird, wurde vorgezogen, durch Behandlung des gebildeten Amalgams mit Wasser den Vorgang zu erforschen. Diese Reaktion vollzieht sich in verschiedener Weise:



Durch (2a) wird also nur halb so viel Wasserstoff als durch (1a) freigemacht.

Der Versuch wurde, wie folgt, ausgeführt. In einer unten rund abgeschmolzenen Waschflasche, in welche ein Schliff mit Ein- und Ableitungsrohr eingesetzt war, wurde eine größere Menge Quecksilber (134 g) zum Sieden erhitzt, während reiner, trockener Wasserstoff hindurchperlte, um alle störenden Gase, wie O₂, N₂, H₂O usw. fernzuhalten. Durch einen seitlichen Ansatz wurde die Versuchsmenge (etwa 0,02 g LiH) eingeführt und in der Wasserstoffatmosphäre mit dem siedenden Quecksilber in Berührung gebracht. Erst nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden hatte sich alles gelöst. Das Amalgam wurde dann möglichst quantitativ in ein Zersetzungsgefäß gebracht, bestehend aus einem weiten, aber kurzen Probierglas mit seitlichem Ansatz und mit einem Gummistopfen, durch den ein Tropftrichter führte, verschlossen. Der seitliche Ansatz war durch ein Stück Vakuumschlauch mit einer Gasbürette verbunden. Aus dem Tropftrichter einfließendes Wasser wirkte dann auf das Amalgam unter Entwicklung von Wasserstoff, wenn auch sehr langsam. Durch Ablesung des Niveaus vor und nach der Reaktion und Abzug des durch Wägung ermittelten Wasservolumens im Probierglas konnte

¹⁾ ZUKOWSKY, *Z. anorg. Chem.* 71 (1911), 403.

dann die in Freiheit gesetzte Wasserstoffmenge bestimmt werden. Die im Zersetzungsgefäß verbliebene Flüssigkeit wurde mit 0,1 n-HCl titriert.

Verbraucht	23,62 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl
Diese entsprachen	0,01653 g Li
Entwickeltes Wasserstoffvolumen . .	24,89 ccm H_2 (0°, 760 mm)

1. Annahme: LiH wurde als LiH in Quecksilber gelöst.

Die Zersetzung des Amalgams durch Wasser müßte dann liefern:

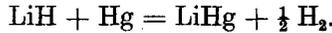
bei 0,01653 g Li	52,93 ccm H_2
gefunden:	24,89 ccm H_2

2. Annahme: LiH wurde durch Quecksilber in $Li + \frac{1}{2} H_2$ zersetzt, wobei Li mit Hg Amalgam bildete.

Durch Einwirkung von Wasser müßte dann entstehen bei einem Gehalt von

0,01653 g Li	26,4 ccm H_2
gefunden:	24,89 ccm H_2

Daraus ergibt sich überzeugend, daß nur die zweite Annahme richtig ist und die Gleichung gilt



Der Widerspruch entfällt damit.

II. Vergleich einiger Eigenschaften mit denen der Alkalihalogenide.

1. Allgemeine Eigenschaften.

Zunächst weisen schon einige äußere und allgemeine Eigenschaften auf eine Ähnlichkeit mit den Salzen, speziell den Alkalihalogeniden hin. Reines Lithiumhydrid ist vollkommen weiß, durchscheinend bis durchsichtig in dünnen Stücken, von kristallinischer Struktur. Als Spaltkörper wurden Würfel oder Quader, zuweilen auch Tetraeder — mit bloßem Auge deutlich sichtbar — erhalten. Die Kristallform ließ sich indessen nicht mit absoluter Sicherheit bestimmen. Bei sämtlichen Präparaten wurden trotz eifrigsten Suchens und Beobachtung mit dem Mikroskop keine aufgewachsenen wohlausgebildeten Kristalle gefunden. Eine Beobachtung unter dem Polarisationsmikroskop zeigte in allen Lagen der Kristallstücke bei gekreuzten Nicols keine Aufhellung des Gesichtsfeldes. Lithiumhydrid verhält sich also optisch isotrop. Da diese Eigenschaft nur regulär kristallisierenden und amorphen Körpern zukommt, so ist unter Berücksichtigung der Form der Spaltkörper mit ziemlicher

Sicherheit die Verbindung LiH in die Klasse der regulär kristallisierenden Stoffe einzuordnen. Bei hohen Temperaturen schmilzt Lithiumhydrid. Sein Schmelzpunkt wurde von GUNTZ (l. c.) zu 680° ermittelt. Bei den Alkalihalogeniden finden wir die gleichen Merkmale vor. Auch sie sind weiß, durchsichtig und kristallisieren regulär. Ihre Schmelzpunkte liegen in dem Gebiete von 500—900°, in welches auch der des Lithiumhydrids fällt.

2. Bestimmung der Dichte.

Da sich in der Literatur keine Angaben über das spezifische Gewicht des Lithiumhydrids vorfinden, wurde zunächst eine Dichtebestimmung vorgenommen, und zwar nach der Pyknometermethode. Eine Hauptbedingung dafür war die Herstellung absolut wasserfreier Flüssigkeiten von noch niedrigerem spezifischen Gewicht, als die Substanz hatte. Als geeignet erwies sich Hexan. Die Trocknung brachte ungeahnte Schwierigkeiten mit sich. Denn aus einer schon durch Destillieren nahezu von Wasser befreiten Flüssigkeit, die einige Tage über einer großen Menge gebänderten Natriums gestanden hatte, entwickelte Lithiumhydrid noch merklich Wasserstoff. Sogar eine Destillation des Hexans in einer Atmosphäre von völlig trockenem Wasserstoff und Durchleiten der Dämpfe durch eine Waschflasche mit geschmolzenem Natrium führte zu keinem vollen Erfolg. Die besten Ergebnisse wurden schließlich durch häufig wiederholtes Einführen von frisch gepreßtem Natrium und endlich durch Aufbewahren über Lithiumhydrid selbst, als einem der stärksten und für den vorliegenden Zweck genügend wirksamen Trockenmittel, erzielt. Die Wägungen wurden in einem 1,5 ccm fassenden Pyknometer nach der von KOHLRAUSCH¹⁾ angegebenen Vorschrift vorgenommen. Die Temperatur wurde unmittelbar nach jeder Gewichtsbestimmung durch Eintauchen eines in Zehntelgrade geteilten Thermometers bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen bei wenig verschiedenen Temperaturpunkten wurden graphisch als Temperaturfunktion aufgetragen, die besten darunter ausgewählt und mit Hilfe der Korrektionsformel für Temperaturschwankungen auf einen bestimmten Temperaturpunkt extrapoliert. Unter Berücksichtigung aller Korrekturen ergaben sich schließlich für zwei verschiedene Proben der Substanz folgende Werte.

¹⁾ KOHLRAUSCH, Lehrbuch d. prakt. Physik.

Tabelle 1.

Substanzmenge	Temperatur	Dichte	spez. Volumen	Molekularvolumen
0,39295 g	23,5	0,8196	1,220	9,770
0,36465	19,4	0,8126	1,230	9,850
	Mittel:	0,816 ± 4	1,225	9,812

Der Fehler beträgt etwas weniger als 1%. Er ist vor allem darauf zurückzuführen, daß während der Wägungen, z. B. durch Überfüllen, immer Spuren von Feuchtigkeit angezogen wurden, sowohl vom Lithiumhydrid als auch vom Hexan. Letzteres machte sich dadurch bemerkbar, daß während des Versuches, der immerhin 10 Minuten dauerte, einige winzige Bläschen sich entwickelten, die natürlich die Messung unbrauchbar machten. Es wurde daher nach dem Umfüllen stets einige Zeit gewartet, bis diese Unregelmäßigkeiten nicht mehr auftraten.

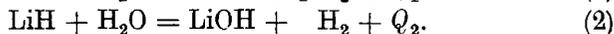
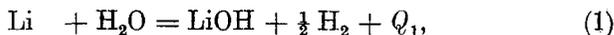
Tabelle 2.

Verbindungen	spez. Gewicht	Mol.-Volumen
LiH	0,816	9,77
LiF	2,601	10,00 ¹⁾
LiCl	2,068	20,53 ²⁾
LiBr	3,464	25,09 ²⁾
LiJ	4,061	32,98 ²⁾

Ein Vergleich der erhaltenen Zahlen mit den entsprechenden Werten der Lithiumhalogenverbindungen (vgl. Tab. 2) läßt erkennen, daß die Dichte des Lithiumhydrids, der Größenordnung nach, denen der übrigen Lithiumsalze, die sich zwischen 2 und 4 bewegen, mit 0,8 nur beschränkt nahe kommt. Bei dem geringen spezifischen Gewicht des Wasserstoffes ist das leicht erklärlich. Ein günstigeres Bild erhält man, wenn man die Molekularvolumina vergleicht, die sich mit 9,77 für LiH und 10,0 für LiF nur um 0,02 Einheiten unterscheiden. Wenn auch dieses Resultat in keiner Weise einen Beweis darstellt, so läßt es doch erkennen, daß der für die Dichte gefundene Wert keinen Hinderungsgrund liefert, die im Thema gestellte Frage zu bejahen, wenn andere Beweise sich finden.

3. Messung der Wärmetönung.

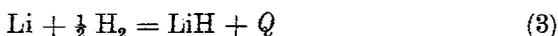
Die Bildungswärme der Verbindung LiH ist schon von GUNTZ (l. c.) bestimmt worden. Er fand sie aus der Differenz der beiden Messungen:



¹⁾ SCHRÖDER, Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg (Bassermann) 1873.

²⁾ BAXTER, *Americ. Chem. Journ.* 31 (1904), 558.

Die sich daraus ergebende Zahl stellt die Wärmetönung der Reaktion



bei Zimmertemperatur dar. Da jedoch für Reaktion (1) noch ein von der GUNTZschen Zahl ziemlich abweichender Wert von THOMSEN vorliegt, der natürlich auch eine Änderung von Q aus (3) zur Folge hat, war eine Neubestimmung erforderlich.

Als Kalorimetergefäß diente ein größeres, möglichst weites Dewargefäß von etwa 1,5 Liter Rauminhalt, das mit 500 ccm ausgekochten — um Nebenreaktionen auszuschließen —, also kohlen-säurefreien Wassers gefüllt war. Eine 3 cm dicke, gut passende Korkscheibe als Verschuß gewährte einen genügenden Wärmeschutz nach außen. In dieser befanden sich mehrere Durchbohrungen, eine in der Mitte für den elektrisch betriebenen Schraubenrührer, und drei am Rande, jeweils passend für ein Beckmannthermometer, für ein Rohr zum Einführen der Substanz, sowie für die Zuleitung der Heizspirale zur elektrischen Bestimmung des Wasserwertes. Letztere war folgendermaßen konstruiert. Zwei nebeneinander an der Wand des Dewargefäßes herabführende dünne Glasrohre endigten unten in einen horizontalen, ziemlich am Boden des Kalorimeters liegenden Ring aus demselben Glasrohr. Dieser war mit 10 m Konstantandraht umwickelt. Die Enden führten durch zwei an den Ansatzstellen der vertikalen Schenkel angebrachten Löcher in deren Inneres und weiter aufwärts als Kupferdrähte ins Freie. Der Glasring mit dem aufliegenden Draht war bis zu den Einführungen mit einer dicken Schicht Paraffin sorgfältig umkleidet, welches einen genügend raschen Wärmeaustausch mit der Kalorimeterflüssigkeit vermittelte und dabei doch den Heizdraht vor dem Wasser ausreichend isolierte.

Die Ausführung der Messung selbst geschah in der üblichen Weise. Die Temperatur wurde alle 30 Sekunden abgelesen und dann gewartet, bis sie auf mindestens 4 Minuten konstant blieb oder doch nur einen konstanten Gang von weniger als $0,001^\circ$ anzeigte. Dann erfolgte das Einwerfen der Substanz, deren Menge so gewählt war, daß eine Temperaturerhöhung von $1\text{--}2^\circ$ bei der Reaktion erzielt wurde. Recht günstig, besonders für die Extrapolation der Gänge, wirkte die kurze Zeitdauer der Reaktion, die beim Lithiumhydrid durchschnittlich 2 Minuten, beim Lithium meist etwas mehr betrug. Andererseits aber entstanden auch Nachteile. Lithium und Lithiumhydrid schwimmen auf Wasser. Die Reaktion hätte sich also beim bloßen Einwerfen der Substanz nur an der Oberfläche der Kalori-

meterflüssigkeit abgespielt. Die meiste Wärme hätte der entweichende Wasserstoff fortgetragen, ohne sie an das Wasser abzugeben. Diese Fehlerquelle konnte durch Beschweren der Substanz ausgeschaltet werden, eine Methode, die schon THOMSEN benutzt hat. Am geeignetsten erwies sich ein Stück feinmaschiges Nickeldrahtnetz, dem die Form eines Hohlzylinders zur Aufnahme der Substanz gegeben wurde. Natürlich durfte dieses Hilfsmittel keine Gangänderung verursachen. Daraufhin unternommene Versuche in Wasser, dem eine Kleinigkeit Lithiumhydroxyd zugesetzt war, ergaben durchaus ein negatives Resultat. Einige Schwierigkeit machte das Einbringen des Lithiummetalles. Wägung und Bestimmung des Ganges nahmen eine gewisse Zeit in Anspruch, währenddessen das Metall sich an der Luft verändert hätte. Wie bei der Analyse wurde daher die Wägung in einem evakuierten Wägeglas vorgenommen, dann die Substanz — das Metall und ebenso das Hydrid — rasch in die Nickeldrahtnetzhülle eingeschlossen und im Wägegläschen wieder unter Vakuum gebracht und stehen gelassen, bis das Einwerfen vor sich gehen sollte. Bei den Versuchen mit Lithiumhydrid erwies sich eine Auskleidung mit wenig Glaswolle als zweckmäßig, die auch die kleinsten Teilchen hinderte, durch die Maschen emporzusteigen. Eine bloße Titration der Lithiumhydroxydlösung nach der Messung lieferte keine ausreichend genauen Werte, wie eine Kontrolle ergab.

Nach der Reaktion wurde der Gang wie am Anfang auf längere Zeit beobachtet und im Anschluß daran der Wasserwert elektrisch bestimmt. Der Strom einer Akkumulatorenbatterie von 10 Volt führte über eine Wippe, an der einerseits die Heizspirale des Kalorimeters, andererseits ein dieser gleicher Widerstand lag, über ein Präzisions-Westonamperemeter und einen Regulierwiderstand zur Stromquelle zurück. Parallel zu Wippe und Amperemeter war ein Westonvoltmeter geschaltet. Vor dem Heizen lief der Strom durch den Parallelwiderstand, um konstant zu werden. Während der Heizung wurden Stromstärke und Spannung alle halbe Minuten abgelesen. Die Höhe der Stromstärke wurde so bemessen, daß die Erhitzung möglichst rasch vor sich ging, entsprechend der kurzen Reaktionsdauer (doch nicht über 1 Amp.), die Stromdauer in der Weise, daß möglichst die gleiche Temperaturerhöhung wie bei der Reaktion sich einstellte. Aus den Stromspannungsmessungen wurde der mittlere Widerstand berechnet und der bekannte Wert desselben für die Zuleitungen und Amperemeter abgezogen. Die Auswertung

des Temperatur-Zeitintegrals erfolgte nach den Regeln, die РОТН¹⁾ angegeben hat.

Die nach dieser Versuchsanordnung und Berechnungsart gefundenen Werte für Q_1 und Q_2 bedürfen noch einer Korrektur. Sie müssen um die für die Verdampfung des durch Wasserstoff mitgerissenen Wasserdampfes verbrauchte Wärmemenge erhöht werden. Zur Bestimmung dieser Korrektionsgröße beachten wir, daß der mitgerissene Wasserdampf dasselbe Volumen einnimmt, wie der Wasserstoff, also für (1) $\frac{1}{2}$ Molvolumen, und unter dem für die Versuchstemperatur gültigen Dampfdruck p' steht. Bei 0° und 760 mm betrachtet, verringert sich das Volumen auf

$$\frac{22,4 \cdot p'}{2 \cdot 760} \text{ Liter.}$$

Sein Gewicht, mit l (= lat. Verdampfungswärme) multipliziert, ergibt die Wärmemenge, die der mitgerissene Wasserdampf der Kalorimeterflüssigkeit entzogen hat, ist also gleich

$$\frac{M \cdot p' \cdot l}{2 \cdot 760} \text{ cal für (1),}$$

$$\frac{M \cdot p' \cdot l}{760} \text{ cal für (2).}$$

Um diesen Betrag sind die gefundenen Wärmewerte zu vergrößern. Den Messungen wurde der tatsächliche Gehalt an Li und LiH zugrunde gelegt.

Tabelle 3.

Nr.	Substanzmenge	Versuchstemperatur	Temperaturerhöhung	Versuchswärmetönung	Molekulare Wärmetönung b. konst. Druck (korrigiert)
Reaktion (1).					
1	0,0205 g	9,8°	0,348°	152,7 cal	52095 cal
2	0,0929 „	12,2°	1,281°	696,4 „	52553 „
3	0,0850 „	18,2°	1,137°	640,9 „	52893 „
Reaktion (2).					
1	0,1828 g	10,5°	1,266°	695,8 cal	30615 cal
2	0,2020 „	11,1°	1,387°	747,0 „	31106 „
3	0,2734 „	13,0°	1,864°	1010,6 „	31113 „

Wie aus Tab. 3 zu ersehen, fallen die Messungen Nr. 1 bei beiden etwas heraus. Bei den übrigen Messungen, denen größere Sicherheit

¹⁾ W. A. РОТН, Physik.-chem. Übungen. 2. Aufl. S. 68—70.

beizulegen ist, beträgt der Fehler weniger als 1%, beim Lithiumhydrid sogar viel weniger. Die stärkeren Abweichungen für (1) sind wohl auf die trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht ganz auszuschließende Einwirkung der Luft während der Handhabung zurückzuführen. Nimmt man aus 2. und 3. das Mittel, so kommt man zu folgenden Zahlen, die auf 1% sicher richtig sind:

$$\begin{array}{l} \text{für (1)} \quad 52723 \pm 200 \quad \text{oder} \quad 52700 \text{ cal.} \\ \text{für (2)} \quad 31110 \pm 50 \quad \text{oder} \quad 31100 \text{ cal.} \end{array}$$

Beide stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den von GUNTZ gefundenen überein:

$$\begin{array}{l} \text{für (1)} \quad 53200 \text{ cal (GUNTZ)} \\ \text{für (2)} \quad 31600 \text{ ,, ,,} \end{array}$$

Sie bestätigen für (1) den von GUNTZ ermittelten Wert gegenüber dem THOMSENSCHEN von 49080 cal. Da THOMSEN seine Bildungswärmen der Lithiumverbindungen meist auf diesen Wert bezieht, so bedürfen diese Zahlen, worauf schon GUNTZ hinwies, einer Korrektion.

Durch Subtraktion ergibt sich die Wärmetönung für (3), d. h. die Bildungswärme

$$(\text{Li}, \frac{1}{2} \text{H}_2) = 21600 \pm 250 \text{ gegenüber } 21600 \text{ (GUNTZ)}$$

in bester Übereinstimmung.

Die relativ große Beständigkeit der Substanz ließ einen so hohen Wert der Bildungswärme erwarten. Ein Vergleich mit den Bildungswärmen einiger Lithiumsalze, wie in Tab. 4 geschehen, zeigt der Größenordnung nach gute Anpassung. Da das Cyanradikal den Halogenen ähnlich sich verhält, so ist eine Gegenüberstellung der Cyanide nicht ungerechtfertigt. Mit 22600 cal ist die Bildungswärme des Natriumcyanids (fest) der des Lithiumhydrids nur um 1000 cal. überlegen. Der hohe Wert der Wärmetönung des Lithiumhydrids stellt also unverkennbar eine starke Annäherung an die der Salze dar.

Tabelle 4.
Bildungswärmen.

LiH	21600 cal	fest
LiF . aq	115800 ,,	gelöst
LiCl	93810 ,,	fest
LiBr	79960 ,,	,,
LiJ	61210 ,,	,,
LiCN . aq	32600 ,,	gelöst

4. Messung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen.

Einen weiteren Beitrag zur Charakterisierung der Verbindung LiH ergab die Untersuchung des Verlaufs der Molekularwärme bei tiefen Temperaturen. Die Messungen wurden gemeinsam mit Herrn P. GÜNTHER unter Benutzung des NERNST'schen Vakuumkalorimeters für den Temperaturbereich der flüssigen Luft ausgeführt. Eine genaue Beschreibung der Apparatur findet sich bei W. NERNST, „Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes“, sowie in den Berichten der Kgl. Pr. Akad. d. W. vom Jahre 1914 und über einige Verbesserungen bei P. GÜNTHER, Ann. d. Phys. 51, S. 828. Herr Dr. P. GÜNTHER war so freundlich, mir die von ihm berechneten Werte schon jetzt zur Verfügung zu stellen. Genauere Angaben über die Versuche werden von ihm selbst veröffentlicht werden. Es seien daher hier nur die Ergebnisse mitgeteilt.

Tabelle 5.
Molekularwärme des Lithiumhydrids.

T	$\frac{1}{2} MW_{\text{beob.}}$	$\frac{1}{2} MW_{\text{ber.}}$	$\beta \nu = 925$
74,0	0,34	0,34	
75,2	0,37	0,35	
76,6	0,38	0,36	
77,6	0,36	0,38	
83,2	0,46	0,46	
85,9	0,51	0,52	
88,4	0,55	0,56	
90,5	0,61	0,61	
93,0	0,67	0,66	
95,7	0,69	0,71	
292,7	4,09	4,12	

Die berechneten Werte sind durch Anwendung der Formel von ДЕВУЕ¹⁾ entstanden. Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte ist gut. Nach der KOPP-NEUMANN'schen Regel²⁾ berechnet sich die halbe Molekularwärme zu

$$\frac{1}{2} \cdot (6,4 + 2,3) = 4,35.$$

Die Tabelle zeigt, daß dieser Wert schon kurz oberhalb Zimmertemperatur erreicht wird.

Ein Vergleich des Kurvenverlaufs der mittleren Atomwärmen für die Metalle einerseits, die Salze andererseits ganz allgemein läßt keine spezifischen unterschiedlichen Merkmale erkennen. Ein Versuch, nach dieser Richtung einige analoge Beziehungen zwischen

¹⁾ Ann. d. Phys. 39 (1912), 789.

²⁾ NERNST, Theor. Chemie, 7. Aufl. S. 171 ff.

Lithiumhydrid und den Salzen, z. B. Chlorkalium oder Chlornatrium, aufzufinden, führte zu keinem Ergebnis. Indessen ändert dieser Befund nichts an dem bisherigen Resultat, daß das Lithiumhydrid dennoch in seinem Verhalten den Salzen außerordentlich nahe steht.

III. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit.

Bei den bisherigen Untersuchungen stützte sich unsere Beweisführung für den Salzcharakter des Lithiumhydrids auf Analogiebetrachtungen mit anderen salzartigen Verbindungen. Sie machte es zwar sehr wahrscheinlich, daß die Entscheidung zugunsten des Salzcharakters ausfallen würde, wirkte aber einer strengen Kritik gegenüber nicht völlig überzeugend. Es mußte daher eine sicherere Grundlage geschaffen werden. Diese lieferte uns die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des Lithiumhydrids; denn durch sie mußte sich ja direkt beweisen lassen, ob die Substanz ein Salz ist oder nicht. Es genügte dazu, festzustellen, ob Lithiumhydrid den Strom elektrolytisch leitet, wie es alle Salze tun, und zwar, indem man nachwies, erstens, daß mit zunehmender Temperatur ein Ansteigen der Leitfähigkeit eintritt, zweitens, daß nach dem Stromdurchgang Polarisationsspannungen auftreten, und drittens, daß die Produkte der Elektrolyse, freier Wasserstoff und freies Lithium, sich an den Elektroden vorfinden. Wenn die Substanz diesen drei Bedingungen entsprach, so stand damit der Salzcharakter der Verbindung LiH außer Frage.

Daran würde sich noch eine weitere Folgerung knüpfen. Dieses Ergebnis nämlich vorausgesetzt, würde man sich sofort die Frage vorlegen müssen; an welcher Elektrode wird sich das Lithium, an welcher der Wasserstoff abscheiden? Bei der Stromzersetzung aller bisher bekannten Verbindungen, des Lithium- einerseits, des Wasserstoffs andererseits, finden sich beide, sowohl Lithium als Wasserstoff stets an der Kathode vor. Bei der Elektrolyse der Verbindung LiH muß aber eins von beiden ausnahmsweise sich an der Anode abscheiden. Da Lithium stark elektropositiv ist gegenüber dem neutral gesetzten Wasserstoff, wie eine Betrachtung der Spannungsreihe zeigt, so müßte unbedingt in einem salzartig zusammengesetzten Lithiumhydrid das Lithium das Kation, der Wasserstoff das Anion bilden. Mithin dürfte das merkwürdige, bisher noch nicht beobachtete Ergebnis zu erwarten sein, daß der Wasserstoff bei der elektrolytischen Zersetzung eines Salzes sich an der Anode abscheidet.

1. Versuchsanordnung.

Die elektromagnetische Lichttheorie läßt bei einem weißen, durchsichtigen Körper eine elektrolytische Leitung des Stromes erwarten. MOISSAN¹⁾ indessen hat als erster im Jahre 1903 die Alkali- und Erdalkalimetallhydride auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht und dabei ein negatives Ergebnis erhalten. Er führte jedoch seine Messungen nur bei Zimmertemperatur aus. Erst eine Prüfung bei höheren Temperaturen bis über den Schmelzpunkt konnte hier Klarheit schaffen. Man hätte auch daran denken können, die Substanz in Lösung zu untersuchen. Da es aber kein Lösungsmittel gibt, welches Lithiumhydrid löst, ohne in Reaktion mit ihm zu treten, so blieb nur jener Weg übrig.

Sehr ungünstig für die Untersuchungen war der Umstand, daß Quarz oder Porzellan als Gefäßmaterial nicht anwendbar waren. Der Versuch mußte daher im Eisengefäß ausgeführt werden. Nach mehrfachen Verbesserungen erwies sich folgende Apparatur als brauchbar. Ein mit eingeschweißtem Boden versehenes Stahlrohr von etwa 40 cm Länge und 2 cm lichter Weite, in welches wenige Zentimeter unterhalb seines offenen Endes zwei gegenüberliegende kurze Röhrchen zur Verbindung einerseits mit der Wasserstoffquelle bzw. Manometer, andererseits mit der Luftpumpe gasdicht eingelötet waren, diente zur Aufnahme der Substanz und gleichzeitig als die eine Elektrode. Die andere bildete ein etwa 45 cm langer, 5 mm starker und völlig gerader Stahlstab, der aus dem offenen Ende des Stahlrohres herausragte. Dieses war durch einen Korken verschlossen, durch dessen Mitte der Stahlstab in einer Hülse von dünnem Glasrohr hindurchführte. Der Kork war durch eine dicke Schicht Leim abgedichtet. Um Kurzschluß in dem Gefäß völlig auszuschließen, mußte die Elektrode zentriert werden. Das geschah mit Hilfe eines etwa 10 cm langen Glaskörpers, der aus mehreren ineinander geschobenen und mit Wasserglas verkitteten Glasröhren bestand. Durch den mittleren Kanal dieses Glaskörpers mußte die Elektrode gerade noch ohne großen Widerstand bewegt werden können, während der Glaskörper selbst in dem Stahlrohr gerade noch gleiten konnte. Um den Glaskörper möglichst hoch in der kalten Zone anzubringen, wurde etwa 11 cm unter den Ansätzen des Gefäßes das Rohr an zwei gegenüberliegenden Stellen durch Pressen im Schraubstock eingebault, so daß nun die Wandvorsprünge den Glaskörper hielten.

¹⁾ C. R. I, 136 (1903), 591.

Zur Heizung diente ein elektrischer Ofen, in den das Gefäß nur so tief eintauchte, daß allein der Teil, welcher die Substanz enthielt, auf die Heiztemperatur gebracht wurde, weil so die Verdampfung des Lithiumhydrids eingeschränkt wurde. Das zur Temperaturmessung dienende Thermoelement war anfangs am Boden des Rohres hart angelötet. Da es jedoch oft abschmolz, wurde es, wie gewöhnlich isoliert im Ofen mit seiner Lötstelle in Höhe des Rohrendes angebracht. Vor der Benutzung war das Element (Pt-PtRh) geeicht worden. Als Fixpunkt dienten der Siedepunkt des Schwefels, der Schmelzpunkt des Antimons und der des Kochsalzes. Die Messung der Thermokraft erfolgte mit Hilfe eines Siemens u. Halske-Millivoltmeters. Kurz oberhalb des Ofens mußte das Reaktionsrohr intensiv gekühlt werden.

Vor jedem Versuch wurde das Gefäß 2- bis 3 mal in Wasserstoffatmosphäre sorgfältig reduziert. Da das einmal mit der Luft in Berührung gebrachte Lithiumhydrid stets geringe Mengen von Lithiumhydroxyd enthält, die das Ergebnis hätten verschleiern können, wurde vorgezogen, das Lithiumhydrid erst im Untersuchungsgefäß entstehen zu lassen und so, ohne es mit der Luft in Berührung gebracht zu haben, auf seine Leitfähigkeit zu prüfen. 1—2 g Lithium wurden in üblicher Weise in das Reaktionsgefäß gebracht und in Hydrid verwandelt. Dabei blieb die Elektrode hochgezogen. Wenn das Lithiumhydrid geschmolzen war, wurde sie bis zur gewünschten Höhe in die Schmelze — bei einem kleinen Überdruck von Wasserstoff, weil oben die Verleimung weich gemacht werden mußte — eingesenkt. Dann konnten die Messungen vor sich gehen. Es wurde dabei nicht im Vakuum, sondern mit Wasserstoff von gewöhnlichem Atmosphärendruck gearbeitet, um die Verdampfung zu vermindern und die Dissoziation zu vermeiden, welche das Resultat beim Nachweis der Elektrolysenprodukte unsicher gemacht hätte.

2. Versuche mit Gleichstrom.

Um die Frage der Leitfähigkeit zu entscheiden, erschien es zuerst am einfachsten, eine Temperaturkurve des Widerstandes durch Anwendung von Gleichstrom aufzunehmen. Der durch einen Vorschaltwiderstand zu regulierende Strom einer 10 Volt-Akkumulatorenbatterie wurde über eine Stromwippe, ein Amperemeter, über einen Kommutator zu der Zelle und entsprechend zurückgeleitet. Parallel zu dieser lag ein Voltmeter, zweckmäßigerweise vor Kommutator und Amperemeter geschaltet. So war es möglich, durch

Kommutieren die Richtung des Stromes rasch zu wechseln und durch Umlegen der Wippe die elektromotorische Kraft der Polarisation, falls sich solche zeigte, unmittelbar nach jedem Stromdurchfluß am Voltmeter abzulesen. Um letzteren Messungen noch einen höheren Grad von Genauigkeit zu erteilen, konnten die freien Klemmen der Wippe mit einer Kompensationsbrücke in Verbindung gebracht werden.

Nachdem die ersten orientierenden Beobachtungen qualitativ das bemerkenswerte Resultat ergeben hatten, daß die Leitfähigkeit des Lithiumhydrids, die bei Zimmertemperatur praktisch gleich Null ist, mit zunehmender Temperatur rapide ansteigt und etwa bei Schmelztemperatur einen recht erheblichen Wert annimmt, wurde der Versuch gemacht, durch Stromspannungsmessungen bei langsam gesteigerter Erhitzung eine Temperaturkurve der Leitfähigkeit aufzunehmen. Der Strom wurde zunächst nur in einer Richtung hindurchgeführt. Das Amperemeter zeigte eine allmählich zunehmende Stromintensität an. Bei mittleren Temperaturen begannen die Zeiger der Instrumente ungemein stark zu schwanken. Kontaktfehler in den Leitungsbahnen waren nicht festzustellen. Die Schwankungen konnten daher nur in dem zu untersuchenden Körper selbst ihren Ursprung haben. Diese unangenehme Nebenerscheinung machte eine genaue Ablesung der Instrumente unmöglich. Aus den erhaltenen Zahlenreihen war mit vollkommener Deutlichkeit der Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur erkennbar. Aber die für gleiche Temperaturen erhaltenen Widerstandswerte wichen ganz erheblich voneinander ab. Die Ursachen konnten einmal in den Ablesungsfehlern infolge der Schwankungen der Instrumente, dann aber in Widerstandsänderungen infolge der Verdampfung sowie in fehlerhafter Temperaturmessung liegen.

Um wenigstens die letztgenannte Fehlerquelle auszuschalten, wurde bei völlig konstanter Temperatur längere Zeit (1—2 Stunden) gewartet, bis der Temperatenausgleich außer Frage stand, und nun Messungen bei verschiedenen Stromstärken vorgenommen. Ein Vergleich der Widerstandswerte mit den zugehörigen Stromstärken lieferte die auffallende Tatsache, daß jene, statt konstant zu sein, sich nahezu umgekehrt proportional den letzteren änderten. Aber selbst bei gleichen Stromstärken war von einer Konstanz des Widerstandes nichts zu bemerken. So z. B. war bei $t = 785$ für $i = 0,600$ das aus der zugehörigen Spannung berechnet $w = 0,277$, für $i = 0,598$ $w = 0,319$. Bei 640° war für $i = 1,870$ $w = 0,418$, für

$i = 1,866$ $w = 0,357$. Eine Erklärung durch Wärmewirkung des Stromes vermochte die Diskrepanz nicht aus der Welt zu schaffen. Unverkennbar spielte die Zeit und damit zusammenhängend die galvanische Polarisierung eine wichtige Rolle bei den sich hier abspielenden Vorgängen.

Um hier tiefer einzudringen, war es also notwendig, nicht allein den Einfluß der Stromstärke, sondern auch der Dauer des Stromdurchflusses auf den Widerstand neben den Polarisationserscheinungen eingehend zu studieren. Die diesem Zwecke dienenden Messungen ließen übereinstimmend erkennen, daß der Widerstand mit der Zeit, zuweilen unter sehr großem Sprung, sich verringert. Die Änderung des Widerstandes in umgekehrtem Verhältnis mit der Stromstärke wurde aufs neue bestätigt. Geradezu rätselhaft war die geringe Größe des Widerstandes, die sich bei den meisten Versuchen zwischen 1 und 5 Ohm trotz der niedrigen Temperatur von 400—500° bewegte — ganz im Gegensatz zu den früheren, weit größeren Zahlen — und von der Temperatur nahezu unabhängig zu sein schien.

Polarisationserscheinungen ließen sich mit Sicherheit nachweisen. Stets nach dem Öffnen des Ladestromes durch Umlegen der Wippe zeigte das Voltmeter eine geringe elektromotorische Kraft an; die Stromrichtung war der des vorher durchgegangenen Stromes entgegengesetzt und änderte sich entsprechend beim Kommutieren des Batteriestromes. Die Spannungen gingen nach einer gewissen Zeit, die mit zunehmender Temperatur geringer wurde, auf Null zurück. Merkwürdigerweise aber unterlagen diese Spannungswerte nicht nur von Versuch zu Versuch bedeutenden Schwankungen, sondern erreichten oft erst nach einiger Zeit ihren vollen Wert, um dann abzuklingen.

Weitere wichtige Ergebnisse waren aus diesen Versuchen nicht zu entnehmen. Eine Klärung der Erscheinungen hatten sie nicht herbeigeführt. Auf dem eingeschlagenen Wege ließ sich jedenfalls die wahre Temperaturkurve der Leitfähigkeit des Lithiumhydrids nicht erhalten. Die ungünstigen Ergebnisse waren offenbar hauptsächlich dem störenden Einfluß der Polarisierung zuzuschreiben. Es wurde daher nunmehr der Versuch gemacht, unter Ausschaltung der Polarisierung durch Anwendung von Wechselstrom zum Ziele zu gelangen

3. Messungen mit Wechselstrom.

Die Zelle wurde in den einen Zweig der Brückenordnung nach KOHLRAUSCH direkt geschaltet, und ihr Widerstand unter Benutzung von Walzenbrücke und Telephon mit Wechselstrom bei verschiedenen

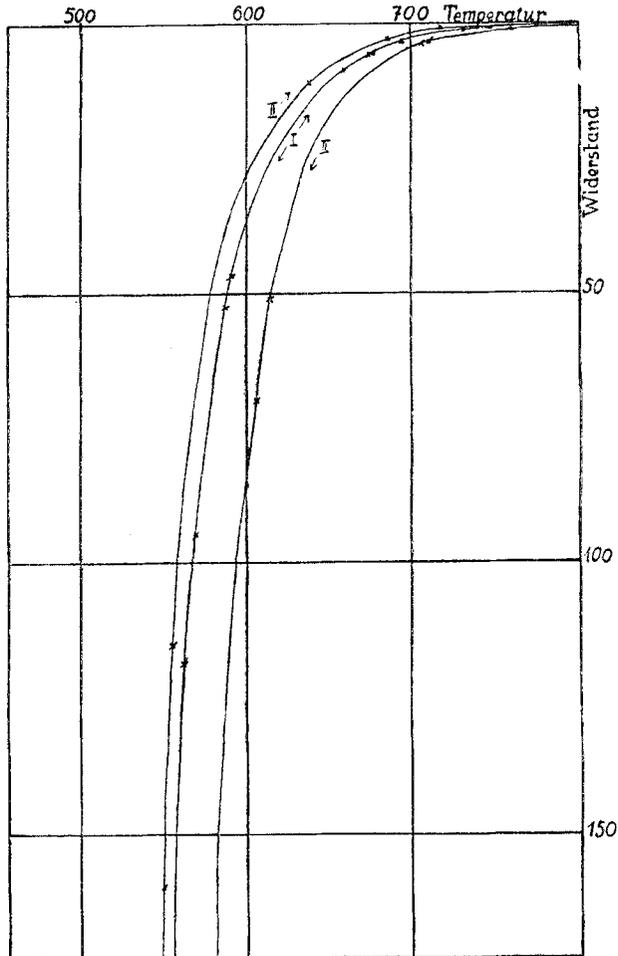


Fig. 3.

Temperaturen gemessen. Diese Methode ergab bei weitem befriedigendere Resultate. Unerlässlich war ein guter elektrischer Ofen, der die Temperatur mindestens bis auf 1° konstant hielt. Die Substanz bedurfte zur Einstellung ihrer Leitfähigkeit erheblich langer Zeit, namentlich bei niedrigen Wärmegraden. Günstigerweise war das Tonminimum bei mittleren Temperaturen bis etwa zum Schmelz-

punkt recht scharf. Die Ablesungen an der Walzenbrücke konnten in diesem Intervall sehr genau erhalten werden. Ein Fehler kam nur durch Schwankungen im Heizstrom und Veränderungen in der Zelle hinein. Oberhalb des Schmelzpunktes wurde die Leitfähigkeit zu groß, um mit den benutzten Apparaten noch exakte Messungen zu ergeben. Bei tiefen Temperaturen wirkte infolge zu großen Widerstandes die Substanz als Dielektrikum in dem kondensatorähnlichen Gefäß, so daß auch dort die erhaltenen Werte geringere Genauigkeit besitzen. Tab. 6 enthält die Widerstandswerte.

Tabelle 6.

	$W^1)$ aufsteigende Temp. Ia	$W^1)$ absteig. Temp. Ib	$W^1)$ aufsteig. Temp. IIa	$W^1)$ absteig. Temp. IIb	k beob.	k ber.	$\frac{1}{k} \frac{dk}{dt}$
Zimmer- temperatur	Gr.-Ord. 10^5	—	—	—	—	—	—
443°	5997	—	—	—	$2,124 \cdot 10^{-5}$	—	—
451°	—	—	—	4439	—	—	—
465°	—	—	1709	—	—	—	—
501,5°	—	—	808,1	—	—	—	—
507°	603	—	—	—	$2,113 \cdot 10^{-4}$	$2,154 \cdot 10^{-4}$	0,0118
510°	—	—	—	1166	—	—	—
512,5°	—	460,6	—	—	$2,766 \cdot 10^{-4}$	$2,351 \cdot 10^{-4}$	0,0198
514°	—	429,2	—	—	$2,968 \cdot 10^{-4}$	$2,425 \cdot 10^{-4}$	—
535°	—	—	306,7	—	—	—	—
556°	—	150,8	—	—	$8,447 \cdot 10^{-4}$	$9,633 \cdot 10^{-4}$	0,0352
564°	—	—	—	352,4	—	—	—
565°	—	—	113,0	337,6	—	—	—
570°	85,43	—	—	—	$1,491 \cdot 10^{-3}$	$1,499 \cdot 10^{-3}$	0,0349
588,5°	—	53,50	—	—	$2,381 \cdot 10^{-3}$	$2,831 \cdot 10^{-3}$	—
597°	—	39,50	—	—	$3,225 \cdot 10^{-3}$	$3,665 \cdot 10^{-3}$	—
603°	—	—	—	65,14	—	—	—
608°	—	—	—	47,10	—	—	—
622°	—	—	13,77	—	—	—	—
638°	11,18	—	—	—	0,01139	0,01136	0,0257
656,5°	—	7,070	—	—	0,01802	0,01811	—
658,5°	—	—	4,876	—	—	—	—
661,5°	—	6,314	—	—	0,02018	0,02049	—
685°	3,973	—	—	—	0,03206	0,03607	0,0237
692°	—	3,146	—	—	0,04049	0,04257	—
704°	—	—	—	5,194	—	—	—
705°	—	—	—	5,029	—	—	—
718°	—	—	1,167	—	—	—	—
725°	1,677	—	—	—	0,07596	0,09213	0,0232
734°	—	1,132	—	—	0,1125	0,1135	—
754°	0,126	—	—	—	1,01	0,1796	—
761,5°	—	—	0,068	—	—	—	—

Die so erhaltenen Zahlen ergeben ein bei weitem besseres Bild von der Leitfähigkeit des Lithiumhydrids. Alle 4 Versuchsreihen zeigen

1) Abzüglich des Widerstandes der Zuleitungen.

eine stetige Abnahme des Widerstandes mit steigender Temperatur von Größenordnungen von 10^5 bis 10^{-1} Ohm. Die Kurven in der Zeichnung von Fig. 3 veranschaulichen die Verhältnisse noch besser. Sie lassen einen scheinbar vollkommen stetigen Verlauf ohne Knickpunkt erkennen. Selbst der Schmelzpunkt übt keinen wahrnehmbaren Einfluß auf die Gestalt der Kurve aus. Die beim Versuch Ib erhaltenen Werte ordnen sich zwanglos in die aus den „a“-Werten konstruierte Kurve ein. Geringe Abweichung zeigt Kurve IIa, stärkere dagegen IIb. Der Widerstand ist im ganzen größer geworden, und zwar wohl aus dem Grunde, weil die Substanz längere Zeit auf $761,5^{\circ}$ erhitzt war und infolge der dabei sicher schon erheblichen Verdampfung an Masse verloren und so ihren Widerstand vergrößert hatte.

Um den Absolutwert der Leitfähigkeit des Lithiumhydrids kennen zu lernen, war es notwendig, die Widerstandskapazität des benutzten Eisengefäßes mit Hilfe einer Normalflüssigkeit zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde das Stahlrohr etwa 5 cm vom Boden durchgesägt. Es zeigte sich nach jedem Versuch, daß ein Teil des Lithiumhydrids sich verflüchtigt und einige Zentimeter oberhalb der Schmelze zwischen Elektrode und Gefäßwand als zusammenhängende Masse festgesetzt hatte. Dadurch waren einerseits die Widerstandsmessungen in der erwähnten Weise beeinflußt worden, andererseits war es infolge dieses Umstandes sehr schwer, ein Maß für die Höhe der Füllung mit der Normalflüssigkeit zu erhalten. Am gangbarsten erwies sich noch dieser Weg. Durch Wägung des vollen und leeren Gefäßes wurde die gesamte Menge Lithiumhydrid und daraus sein Volumen bestimmt. Die aus dieser Füllung abgeleiteten Werte für die Widerstandskapazität wurden dann mit Versuchsreihe I in Beziehung gebracht, da man annehmen konnte, daß dort die Verdampfung noch nicht allzu merklich eingesetzt hatte. Weitere Fehlerquellen lagen in der Fixierung der Elektrode und in der Einwirkung des Eisens auf die Eichflüssigkeit. Als solche wurde $\frac{1}{100}$ n-KCl-Lösung benutzt. Die Widerstandsbestimmung wurde unmittelbar nach dem Einfüllen der Flüssigkeit vorgenommen, um so die Reaktion des Eisens mit der KCl-Lösung nach Möglichkeit auszuschließen. Die Widerstandskapazität ergab sich zu

$$C = \frac{l}{q} = 0,1274.$$

In Spalte 6, Tab. 6, sind die auf Versuch I a, b bezogenen Leitfähigkeitswerte angegeben. Vergleichsweise sei erwähnt, daß maximal-

leitende Schwefelsäure bei Zimmertemperatur ein Leitvermögen von 0,7—0,8 besitzt. Bei etwa 750° bewegt sich die Leitfähigkeit des Lithiumhydrids in derselben Größenordnung und scheint mit $k=1,01$ die der Schwefelsäure zu übertreffen. (Der Wert ist unsicher, da nur kurze Zeit bis zur Einstellung gewartet wurde.) Chlornatrium und Chlorkalium haben, allerdings bei höherer Temperatur, 800°, ein Leitvermögen von $k = 3,34$ bzw. $k = 2,19$.¹⁾ Bei etwa 630° erreicht unsere Substanz mit $k = 0,01$ die Leitfähigkeit von $\frac{1}{10}$ n-KCl-Lösung.

Die Beobachtungswerte in Tab. 6 lassen sich entsprechend der parabolischen Gestalt der Kurven durch eine empirische Gleichung

$$k = a + b t'^2 + c t'^4 + d t'^8$$

ausdrücken, worin $t' = t_c^0 - 500$, $a = k_{500} = 2,065 \cdot 10^{-4}$, $b = 1,8 \cdot 10^{-7}$, $c = 1,95 \cdot 10^{-11}$, $d = 0,5 \cdot 10^{-21}$ bedeuten. Besonders bemerkenswert daran ist, daß k proportional dem Quadrat der Temperatur ansteigt, während bei sehr vielen Elektrolyten ein nahezu linearer Verlauf vorherrschend ist. Spalte 7, Tab. 6, enthält die berechneten Werte. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Zahlen ist i. a. nicht sehr befriedigend, wie es aber auch nicht zu erwarten war, da die vorliegenden Messungen bei der immerhin noch rohen Methode keine Präzisionsmessungen vorstellen. Zu einem gewissen Teile wird die Ungenauigkeit durch die doch nicht ganz ausgebliebene Verdampfung und dadurch hervorgerufene Widerstandsänderung zwischen Versuchsreihe a und b bewirkt.

Die Differentiation der Gleichung nach t und Division durch k liefert den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. In Spalte 8 ist er für einige Temperaturpunkte angegeben. Im Mittel beträgt er 2—3%, also mehr als z. B. der des NaCl, KCl, CaCl₂, K₂CO₃ usw., bei welchen sich das Leitvermögen um 0,1—0,2% pro 1° C — beim Schmelzpunkt — ändert.²⁾ Die Werte des Temperaturkoeffizienten weisen bei ca. 550° ein Maximum auf. Dieses deutet auf eine kleine Unstetigkeit der Temperaturleitfähigkeitskurve hin (vgl. L. GRAETZ, l. c.). Um sie auszugleichen, bedarf es in der empirischen Gleichung der Hinzuziehung der Glieder mit höheren Potenzen von t . Wie für gewöhnlich bei anderen Salzen, so liegt auch hier das Maximum des Temperaturkoeffizienten ziemlich weit unterhalb des Schmelzpunktes.

¹⁾ ARNDT u. GESSLER, *Z. Elektrochem.* 14 (1908), 662.

²⁾ *Z. Elektrochem.* 12 (1906), 337; 14 (1908), 662.

4. Klärung der Erscheinungen bei Anwendung von Gleichstrom.

Die Ergebnisse der letzten Messungen ermunterten dazu, die Versuche mit Gleichstrom zu wiederholen. Auf irgendeine Weise mußten sich die mit Wechselstrom erhaltenen Widerstandswerte in den aus Stromspannungsmessungen erhaltenen Zahlen widerspiegeln. Die Verwendung von sehr schwachen Strömen gewährte die größte Aussicht auf Erfolg. Bei dieser Wiederholung der Versuche wurde der Strom, um die Abhängigkeit von den einzelnen Faktoren einzuschränken, nur in einer Richtung und ziemlich lange bei konstanter Temperatur durch die Zelle geschickt. Es gelangte dabei dasselbe Präparat wie bei den Versuchen mit Wechselstrom zur Verwendung. In Tab. 7 sind die wesentlichen Resultate zusammengestellt. Die Zahlen zeigen die Veränderung von Stromstärke, Spannung und Widerstand mit der Zeit. Eine Veränderung des Vorschaltwiderstandes ist durch einen Horizontalstrich angedeutet. Abgelesen wurde meist alle halbe Minuten, bei den Anfangsmessungen häufiger (alle 10 Sekunden). Zusammenfassend kann das Ergebnis folgendermaßen formuliert werden:

Tabelle 7.

Volt	Amp.	Ohm	Polarisation	Zustand der Zeiger	
a) $t = 493^{\circ}$.					
8,07	0,0023	3509		in Ruhe	
8,57	0,0024	3571			
9,05	0,0026	3481			
9,55	0,0028	3412			
4,95	0,125	39,6			
3,70	0,156	23,7			
3,43	0,165	20,8			
<hr/>					
1,75	0,068	25,7			
1,98	0,066	30,0			
1,95	0,066	29,5			
1,92	0,0662	29,0			
<hr/>					
3,25	0,260	12,5			
2,70	0,280	9,64			
2,40	0,290	8,28			
2,37	0,292	8,12			
		nach 0'	unter 0,05 Volt		
		" ½'	0,13 "		
		1'	0 12 "		

usw.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Volt	Amp.	Ohm	Polarisation	Zustand der Zeiger	
b) $t = 523^\circ$.					
7,325	0,006	1221		in Ruhe	
9,84	0,008	1230			
4,25	0,51	8,33			
3,70	0,55	6,73			
3,00	0,605	4,96			
2,50	0,64	3,91			
1,95	0,68	2,87			
1,37	1,39	0,986			schwankend
1,26	1,40	0,900			
1,03	0,842	1,22			
0,93	0,484	1,92			
0,79	0,137	5,77			
0,59	0,072	8,19			
0,55	0,054	10,2			
		nach 0'	0,23 Volt		
		„ $\frac{1}{2}$ '	0,24 „		
		„ 1'	0,28 „		
		„ $1\frac{1}{2}$ '	0,285 „		
		„ 2'	0,29 „		
		„ 3'	0,29 „		
lange konstant: 0,29 ..					
c) $t = 569^\circ$.					
6,08	0,0116	524	0,15 Volt ¹⁾	in Ruhe	
6,00	0,0120	500	0,14 „ ¹⁾		
7,00	0,0190	368	0,17 „ ¹⁾		
7,83	0,0228	343	0,17 „ ¹⁾		
8,80	0,030	293	0,20 „ ¹⁾		
9,65	0,036	268	0,20 „ ¹⁾		
10,1	0,040	252	0,28 „ ¹⁾		
3,4	0,035	97,1			schwankend
2,88	0,040	72,0			
2,68	0,041	65,4	0,23 „		
3,15	0,060	52,5			
2,70	0,066	40,9			
2,40	0,070	34,3	0,18 „		
3,35	0,126	26,6			
2,5	0,144	17,4			
2,0	0,155	12,9			
1,5	0,165	9,09	0,03 „		
		nach 1'	0,23 „		
		„ 2'	0,22 „		

usw.

1. Nach dem Einschalten zeigen die Instrumente zunächst bei geringer Stromstärke konstante Werte an. Wenige Sekunden später beginnen die Zeiger zu wandern, ohne Schwankungen auszuführen.

1) Nach wenigen Sekunden verschwindend.

Spannung und Stromstärke erhöhen sich auffallenderweise gleichzeitig, letztere etwas stärker, so daß der scheinbare Widerstand abnimmt. Nach Ablauf einer halben bis höchstens einer Minute sinkt die Spannung ziemlich plötzlich auf einen bedeutend niederen Wert, während die Stromstärke erheblich wächst, so daß der Widerstand rapide heruntergeht. Die Zeiger bewegen sich stoßartig. Die bei konstanter Zeigerstellung erhaltenen Widerstandswerte am Anfang jeder Versuchsreihe ordnen sich den in Tab. 6, II a, b zusammengestellten Zahlen der Größenordnung nach vollkommen, ihrem Absolutwert nach etwas vergrößert zwanglos ein. Es stellen also die aus den Anfangsmessungen einer jeden Versuchsreihe abgeleiteten Zahlen die wahren für die betreffende Temperatur gültigen Widerstandswerte dar.

2. Der Beginn des Schwankens der Instrumentzeiger kündigt an, daß Nebenerscheinungen Platz greifen. Diese bestehen, äußerlich erkennbar, darin, daß der Widerstand der Zellensubstanz von der Stromstärke und der Zeit abhängig wird und zwar sich beiden umgekehrt proportional ändert. Die Zahlen scheinen sich mit der Zeit einem für jede Stromstärke verschiedenen Grenzwert zu nähern. (Die darauf bezüglichen Messungen fehlen in der Tabelle.)

3. Das Auftreten der Polarisation erfolgt in normaler Weise nur in der Zeitperiode, wo die Zeiger der Instrumente in Ruhe bleiben, d. h. sie tritt sofort nach Stromöffnung auf und klingt nach wenigen Sekunden ab (siehe Versuchsreihe c). Sie äußert sich auch dadurch, daß die Spannung mit zunehmender Dauer des Stromdurchflusses steigt; doch ist der Zuwachs bedeutend höher als die gemessene Gegenkraft der Polarisation ausmacht. In dem Gebiet der Schwankungen erreicht die Polarisation erst in einer gewissen Zeit nach dem Ausschalten ihren Höchstwert und verschwindet langsam. Ein Strom von 8 Amp. hatte sogar den Effekt, daß nach dem Ausschalten überhaupt keine Polarisationsspannung sich bemerkbar machte und erst allmählich eine bis zum Maximalwert ansteigende elektromotorische Kraft erschien.

Einigermal wurde die Polarisation durch Kompensieren bestimmt. Die Zahlen schwankten zwischen 0,306 bis 0,390 Volt.

Eine Erklärung dieser Erscheinungen liefern uns die Erfahrungstatsachen bei der Elektrolyse anderer Salze. Eine Zusammenstellung des gesamten Materials findet sich bei R. LORENZ: „Die Elektrolyse geschmolzener Salze“. Nach diesem und den in seinem Werk angeführten Autoren kann eine ganze Anzahl von Nebenumständen

den normalen Verlauf der Elektrolyse störend beeinflussen. Für unseren Fall kommt vor allem die Diffusion der Gase von einer Elektrode zur anderen, sowie die Bildung von Metallnebeln in Betracht. Bei der geringen Entfernung der Elektroden wird der Wasserstoff mit seinem besonders hohen Diffusionsvermögen zu dem an der anderen Elektrode abgeschiedenen Lithiummetall mit Leichtigkeit hinüberdiffundieren können. Außerdem bleibt zu bedenken, daß der ganze Vorgang sich in einer Wasserstoffatmosphäre abspielt. Beides hat eine Rückbildung von Lithiumhydrid und damit eine rasche Depolarisation zur Folge. Allein die Diffusion des Wasserstoffes scheint hier nicht eine so wichtige Rolle zu spielen, als man erwarten sollte. Denn sie erklärt noch nicht die unregelmäßigen Nebenerscheinungen. Diese werden vielmehr, wie es scheint, durch die Bildung der sogenannten „Metallnebel“ hervorgerufen. Wenn bei höherer Temperatur während der Elektrolyse sich Metall abscheidet, so beobachtet man oft, daß dieses sich nebelartig in der Schmelze oder dem festen Körper verbreitet und letzterem eine blaue, braune oder schwarze Färbung erteilt. Dieser Metallnebel besteht entweder aus feinen, erst mit sehr starker Vergrößerung sichtbaren Metalltröpfchen oder in einer sogenannten festen Lösung des Metalls in dem Elektrolyten; er kann aber auch übergehen in dünne, äußerst feine Metallhärchen, die von einer Elektrode zur andern wachsen und so eine metallische Verbindung herstellen. Schon FARADAY entdeckte einige Stoffe, wie Silbersulfid, Quecksilberjodid und Bleifluorid, die den Strom ohne Zersetzung zu leiten schienen. Beim festen Silbersulfid hat HITTORF¹⁾ nachgewiesen, daß die Elektroden beim Stromdurchgang durch haarfeine Silberfäden kurz geschlossen werden und O. LEHMANN²⁾ hat die Bildung von Silberdendriten bei der Elektrolyse des Jodsilbers mikroskopisch beobachten können.

Unsere Versuche lassen erkennen, daß beim Lithiumhydrid sehr ähnliche Verhältnisse vorliegen müssen. Der Strom zersetzt zunächst die Verbindung in Lithium und Wasserstoff. Das Metall wächst in dünnen Fäden von einer Elektrode zur anderen. Der Widerstand nimmt, wie es die Tab. 6 zeigt, langsam ab. Sobald nun Berührung der Fäden mit der Gegenelektrode stattfindet, ist die Zelle kurz geschlossen. In diesem Augenblick ändert sich der Widerstand fast sprunghaft. Der Strom läuft jetzt innerhalb der Zelle zum weitaus größeren Teil über die Metallfäden, zum kleineren

¹⁾ *Pogg. Ann.* 84 (1851), 20.

²⁾ *Wied. Ann.* 24 (1885), 1.

durch die Substanz. Der Widerstand wird dabei nicht auf Bruchteile eines Ohms heruntergehen, da man annehmen kann und muß, daß die Metallhärchen von außerordentlich geringem Querschnitt sein werden. Da letztere auch nur sehr geringe Stabilität besitzen werden und andauernd mit dem Wasserstoff aus der darüber befindlichen Atmosphäre oder von einer der Elektroden reagieren, kurz ein dauerndes Abreißen und Neubilden von Metallfäden vor sich geht zeigen die Instrumente bedeutende Schwankungen. Je größer nun die Stromstärke ist, um so mehr Fäden werden sich bilden. Das gleiche wird geschehen, je länger der Strom wirkt. Schließlich jedoch wird sich ein Grenzzustand für jede Stromintensität herstellen, indem etwa ebenso viele Fäden sich bilden, wie abreißen. Die Erfahrung zeigt, wie oben dargelegt, eine Abnahme des Widerstandes proportional der Zeit und der Stromstärke und Annäherung an einen Grenzwert des Widerstandes für bestimmte Stromintensitäten. Der Vorgang steht also unter diesen Voraussetzungen, wie beim Silbersulfid, in keiner Weise im Widerspruch mit dem FARADAYSchen Gesetz. Dieses kann nur auf die Zeitperiode Anwendung finden, wo der Strom allein den Elektrolyten durchfließt. Bei hohen Temperaturen, beim Schmelzpunkt, treten die eben erläuterten Erscheinungen wahrscheinlich in den Hintergrund, da die Leitfähigkeiten der Schmelze und der Metallfäden sich ausgleichen und die Depolarisation sehr rasch erfolgt. Infolgedessen kann dort eine bedeutende Polarisationsspannung gar nicht aufkommen, wie es in der Tat beobachtet worden ist.

Daß diese Betrachtungen nicht bloß hypothetischer Natur sind, ergab sich aus der Untersuchung des Präparates nach der Elektrolyse. Es zeigte eine tiefblaue Färbung, die, wie oben bemerkt, das Kennzeichen der Bildung von Metallnebeln ist. Unter dem Mikroskop betrachtet, ließen sich nur kleine unregelmäßige Einschlüsse unterscheiden, die vermutlich Gaseinschlüsse waren. Die Beobachtung wurde durch die starke Lichtabsorption und die Veränderlichkeit des Präparates an der stets etwas feuchten Luft erschwert.¹⁾ Wohl aber lieferte die Analyse einiger — besonders dunkel gefärbter — Stücke aus der Zone zwischen Elektrode und Wandung das Resultat, daß die Schmelze mehr Lithium enthielt, als ihr der Theorie nach zukommt. Durch Titration wurde gefunden

93,68%	Li	statt	87,41%
90,55%	Li	statt	87,41%.

¹⁾ Oft liegen die Metallnebel noch unterhalb der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit.

Alle Fehlerquellen, die die Zusammensetzung des Präparates beeinflussen konnten, wirken in entgegengesetzter Richtung, so daß sich ein geringerer Lithiumgehalt hätte ergeben müssen.

In dem Rahmen der erläuterten Auffassung betrachtet, werden auch die Erscheinungen der Polarisierung jetzt verständlicher. Solange die Elektroden nicht durch Lithiumfäden kurz geschlossen sind, muß sich die Polarisierung in normaler Weise äußern. Die Erfahrung bestätigt dies: unmittelbar nach Stromöffnung zeigt sich eine elektromotorische Kraft, die nach wenigen Sekunden infolge Entladung und Depolarisierung durch diffundierenden Wasserstoff auf Null zurückgeht. Beim Ausschalten nach Eintritt der metallischen Verbindung zwischen den Elektroden wird offenbar anfangs nur sehr schwache Polarisierungsspannung bemerkbar werden. Der Kurzschluß verschwindet dann allmählich infolge der Diffusion des Wasserstoffs oder auch wohl durch mechanisches Abreißen der Metallfäden. Dadurch wird der Anteil der Polarisierungsspannung, welcher sich über das Voltmeter entlädt, größer und erreicht schließlich einen Maximalwert.

Alle Messungen der Polarisierungsspannung dürften noch durch eine Fehlerquelle entstellt sein, nämlich durch Thermokräfte. Schon ANDREWS¹⁾ hat gefunden, daß zwischen Metallen und Schmelzen, auch festen Elektrolyten, thermoelektrische Kräfte auftreten. Der Strom wechselt dabei in undefinierbarer Weise seine Richtung. Beim Lithiumhydrid ist auch diese Erscheinung zu beobachten. Die Thermokräfte rühren wohl der Hauptsache nach von der ungleichen Temperatur der Elektroden her, von denen die eine, wie oben erwähnt, außerhalb des Ofens gekühlt war, zum kleineren Teile von Temperaturunterschieden innerhalb der Schmelze. Kurven, welche die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur zum Ausdruck bringen, weisen übereinstimmend ungefähr bei Schmelztemperatur des Lithiumhydrids ein Maximum auf. Der Fehler der Thermokraft ist nicht groß. Die elektromotorische Kraft ging nur bis zu Hundertstel Volt hinauf. Häufig wurde auch Richtungswechsel beobachtet. Er erfolgte stets regellos.

Die angegebene Deutung der Nebenerscheinungen bei dem Stromprozeß ließ die Möglichkeit offen, die Zersetzungsspannung zu messen, wofern man nur sehr schwache Ströme zur Anwendung brachte. Die Versuche wurden nach der üblichen Methode bei 564°, 692° und 733° vorgenommen. Bis zu Spannungen von Hun-

¹⁾ *Pogg. Ann.* 41 (1897), 164.

dertstel Volt und Stromstärken von Tausendstel Ampere herab zeigte das Galvanometer noch Strom an. Ein Knickpunkt in der Stromspannungskurve war nicht zu erkennen. Die Ursachen lagen wohl in der stark depolarisierenden Wirkung des Wasserstoffes.

Obwohl die hier gegebene Erklärung des Elektrolysenprozesses unlegbar noch manche Mängel aufweist, dürfte sie im Prinzip doch wohl das Richtige treffen. Da wir über die Vorgänge beim Stromdurchgang durch hoch erhitzte Elektrolyte nur lückenhaft unterrichtet sind, läßt sich zurzeit eine restlose Erklärung noch nicht durchführen. Eine andersartige Deutung ist nicht vollkommen ausgeschlossen.

5. Nachweis der Elektrolysenprodukte.

Es fragte sich jetzt nur noch, ob wir die Produkte der Elektrolyse, also Wasserstoff und Lithium, an den ihnen zukommenden Elektroden nachzuweisen instande sind. Bisher konnte ich niemals eine nennenswerte Druckerhöhung durch frei gewordenen Wasserstoff beobachten, so daß man eine weitgehende Rückbildung von Lithiumhydrid infolge von Diffusion annehmen mußte. Das ist wohl auch sicher der Fall bei hohen Temperaturen. Bei mittleren Temperaturen hingegen konnte man eher hoffen, die bei der Elektrolyse ausgeschiedenen Bestandteile des Präparates nachzuweisen. Eine Elektrolyse im Vakuum mußte, wenn dabei wirklich Wasserstoff in Freiheit gesetzt wurde, eine am Manometer bemerkbare Drucksteigerung zur Folge haben. In der Tat trat die beabsichtigte Wirkung ein. Ein durch die evakuierte Zelle geschickter Strom erzeugte ein Ansteigen der Quecksilbersäule proportional der Strommenge.

Die Temperatur wurde so tief gehalten, daß keine Dissoziationserscheinungen den Vorgang stören konnten¹⁾, also unter 630°. In verschiedenen Zeiten bewirkte ein Strom von

1,5 Amp.	eine Druckerhöhung von	22,5 mm
3,0 „ „	„ „	100 „

Ganz im Sinne der obigen Darlegungen geschah nun bei jedem Versuch folgendes. Der Druck nahm anfangs bei geringer Stromstärke sehr langsam zu. Diese steigerte sich aber, wie wir wissen, mit der Zeit, indem durch die Ausbildung der Metallhärchen der Zwischenraum zwischen der einen und der anderen Elektrode v

¹⁾ Versuche zeigten bei 700° eine Dissoziationsspannung von et 40 mm.

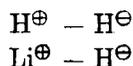
kleinert wurde. In demselben Maße stieg der Druck an bis zu dem Augenblick, wo die Zeiger zu schwanken begannen, mithin den Kurzschluß innerhalb der Zelle anzeigten. Von nun an durfte ein weiterer Stromdurchgang keine oder nur unwesentliche Druckzunahme zur Folge haben: Das Manometer mußte annähernd konstant bleiben. Die Wirklichkeit entsprach vollkommen dieser Erwartung. Die (notwendige) Kürze dieses Effektes erklärt, warum bei den Versuchen unter Atmosphärendruck die erwartete Druck-erhöhung stets verborgen blieb. Die Absorption des entwickelten Gases nach dem Öffnen des Stromes erfolgte nur langsam. In diesem Ergebnisse gewinnen wir also eine neue Stütze für die Richtigkeit unserer Anschauung über den Mechanismus des Stromdurchganges und zugleich, worauf es hier besonders ankam, einen unzweideutigen Beweis, daß beim Stromdurchgang in der Zelle Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

Auf dem gleichen Wege mußte es gelingen, eine Abscheidung von metallischem Lithium zu erhalten, welches ja in äquivalenter Menge frei wurde. Das Reaktionsrohr wurde daher durch Entfernen aus dem Ofen rasch abgekühlt, so daß sich kein Lithiumhydrid zurückbilden konnte, und zersägt. Auf dem Boden des Gefäßes befand sich die Schmelze, tiefblau gefärbt, einige Zentimeter darüber eine ringförmige Masse von verdampftem Hydrid von gewöhnlichem Aussehen. Die Entfernung der Schmelze aus dem Gefäß machte große Schwierigkeiten. Wie immer, war Bearbeitung mit Hammer und Schraubstock notwendig. Es ließen sich daher nur einzelne Stücke herausholen, so daß eine Trennung der an der Anode und Kathode haftenden Teile nicht durchführbar war. Allein einige Stücke, und nur diese, fielen durch starken Metallglanz auf. Eine genaue Beobachtung lehrte, daß sie an der Kathode gesessen und sich der Gestalt der Elektrode beim Erstarren angepaßt hatten. Auf ihrer konkav gewölbten Seite hatte sich ein glänzender Metallspiegel niedergeschlagen, welcher, der Luft ausgesetzt, nach wenigen Minuten anlief und sich schwarzbraun färbte. Das konnte offenbar nichts anderes als Lithiummetall sein, welches sich beim Stromdurchgang in der Zelle an der Kathode abgeschieden hatte. Lithiumhydrid genügt also auch der dritten Bedingung, die oben für die Zuerkennung der elektrolytischen Leitfähigkeit genannt wurde, indem sich beide Komponenten der Verbindung, freier Wasserstoff und freies Lithium, als Produkte der Stromzersetzung in freiem Zustande nachweisen lassen.

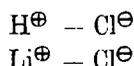
Der letzte Versuch ergab aber noch ein zweites Resultat von großer Bedeutung. Die Elektrode, an welcher sich das Lithium abgeschieden hatte, war die Kathode. Es sei ausdrücklich betont, daß bei sämtlichen Messungen an demselben Präparat der Gleichstrom stets von der Gefäßwand zur Elektrode floß, so daß eine Täuschung ausgeschlossen ist. — Um ferner jeden Irrtum auszuschließen, auf die Möglichkeit hin, daß das kathodisch abgeschiedene Lithium auf Stromzersetzung etwa doch im Reaktionsrohr vorhanden gewesenem Lithiumhydroxyds zurückzuführen ist, sei darauf aufmerksam gemacht, daß die volumetrische Analyse des Produktes nach den Versuchen einen Gehalt von 97,3 bzw. 97,2% ergab, was in Anbetracht der langdauernden Berührung mit feuchter Luft während des Herausbringens aus dem Elektrolysiergefäß einen Rückschluß auf praktisch völlige Reinheit der Substanz während des Prozesses selbst gestattet. — Lithium stellt also, mit anderen Worten, das Kation dar. Folglich blieb für das andere Ion, den Wasserstoff, nur die Anode als Abscheidungsart übrig. Wir ziehen daraus den Schluß, daß der Wasserstoff bei der Elektrolyse des Lithiumhydrids an der Anode frei geworden sein muß. Der Wasserstoff tritt also hier ausnahmsweise als negativ geladenes Ion auf. Dieser Fall steht bisher einzig da. Zwar sind negativ geladene Wasserstoffatome bekanntlich bei den Kanalstrahlen nachgewiesen worden; indessen haben wir es dort mit Gasionen zu tun, die wir nicht ohne weiteres mit den elektrolytischen Ionen vergleichen dürfen. Die Versuche, einen direkten strengeren Beweis für dieses auffallende Ergebnis zu erbringen, scheiterten daran, daß sich kein isolierendes Gefäßmaterial für eine Elektrolyse des Lithiumhydrids im U- oder V-Rohr finden ließ, um so die Abscheidung von Wasserstoff und Lithium in getrennten Räumen vor sich gehen zu lassen. Auch eine Beobachtung der Schmelze von oben während der Zersetzung brachte keinen Erfolg. Statt einer direkten Zerlegung des LiH-Moleküls in ein Lithium- und ein Wasserstoffion wäre es noch möglich, eine Spaltung in komplexe Ionen anzunehmen, z. B. Li-Ionen und LiH₂-Ionen, welche letztere beim Übergang in den elektrisch neutralen Zustand in $\text{LiH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ zerfallen, also ebenfalls Wasserstoff in Freiheit setzen müßten. Ein solches Vorkommen würde ein nicht minder merkwürdiges Ergebnis darstellen. Aber, soweit bekannt, hat man bisher bei der Elektrolyse binärer fester oder geschmolzener Verbindungen noch niemals das Vorhandensein von Komplexionen dieser Art nachweisen können. Es bleibt daher vorläufig nur die Annahme

einer normalen Zerlegung in Li- und H-Ionen übrig. Die Spannungsreihe fordert unbedingt, daß Lithium als eins der elektropositivsten Metalle zur Kathode wandert, worauf schon oben hingewiesen, so daß für den neutral gesetzten Wasserstoff nur die Funktion eines Anions übrig bleibt. Es kann daher wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, daß es sich hier tatsächlich um ein Vorkommen negativ geladener Wasserstoffionen handelt.

Auf Grund der gewonnenen Resultate können wir nunmehr eine präzise Antwort auf die im Thema aufgeworfene Frage geben und sagen: Lithiumhydrid ist in der Tat ein Salz. Denn es genügt den oben aufgestellten drei Bedingungen vollkommen. Wenn wir die zugehörige Säure dieses Salzes aufsuchen, können wir nicht umhin, dem Wasserstoff als solchem diese Eigenschaft zuzusprechen. Mit anderen Worten, die Verbindung LiH stellt das Lithiumsalz der „Wasserstoff-Wasserstoffsäure“ dar:



entsprechend:



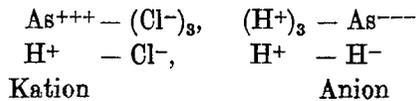
Der negativ geladene Wasserstoff verhält sich also wie ein Halogen nach Art von Cl, Br, J.

Damit hat die vorliegende Aufgabe ihre Lösung gefunden. Fassen wir die Ergebnisse zusammen in der

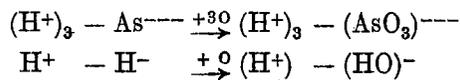
D. Schlussbetrachtung.

Das Ansteigen des Leitvermögens mit der Temperatur, der Nachweis der galvanischen Polarisation und der Elektrolysenprodukte, sowie die Feststellung der gleichen Nebenerscheinungen, wie sie bei der Elektrolyse vieler Salze auftreten, zwingen uns zu der Überzeugung, daß die Verbindung LiH den Strom elektrolytisch leitet, mithin sie selbst ein Salz ist. Die Untersuchung der übrigen Eigenschaften, wie Aussehen, Kristallform, Dichte, Wärmetönung und spezifische Wärme hat Ergebnisse zutage gefördert, welche sämtlich in der gleichen Richtung wirken. Lithiumhydrid ist also ein aus dem Lithium als positiv geladenem und Wasserstoff als negativ geladenem Ion aufgebautes Salz. Merkwürdig hieran ist die Fähigkeit des Wasserstoffs, als Säurerest aufzutreten, während wir bisher stets gewohnt sind, ihn als Säurebildner anzutreffen. Unter diesem

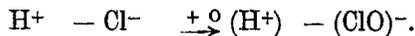
Gesichtspunkte haben wir den Wasserstoff selbst als Säure und zwar, da LiH im Vergleich zu NaCl oder KCl ein chemisch sehr leicht zerlegbares Salz darstellt, als eine sehr schwache Säure anzusehen, bestehend aus einem negativ geladenen H-Atom als Anion und einem positiv geladenen H-Atom als Kation. Diese Auffassung ist dem Verständnis etwas ungewohnt. Sie ergibt sich aber als notwendige Folgerung aus dem Salzcharakter des Lithiumhydrids. Der Wasserstoff wird für gewöhnlich als ein Element von bald metallischem, bald metalloidem Verhalten charakterisiert. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen dürfen wir hinzusetzen: Er besitzt die Eigenschaften eines amphoteren Elementes. Gleichwie z. B. das Arsen imstande ist, bald mit positiver, bald mit negativer Ladung aufzutreten, vermag auch der Wasserstoff seine Rolle als Kation und Anion zu wechseln. Als Säurerest muß er aber mit positiv geladenen Wasserstoffatomen zusammentreten, wenn sich überhaupt eine Säure bilden soll. Wir sind also zu folgendem Vergleich berechtigt:



Durch Bindung von 3 Sauerstoffatomen entsteht aus AsH_3 schematisch die arsenige Säure, in der das Arsen ebenfalls den Säurerest bildet. In der gleichen Weise können wir uns vorstellen, daß durch Anlagerung von Sauerstoff an das negativ geladene Wasserstoffatom in der Wasserstoff-Wasserstoffsäure sich das Wassermolekül bildet, entsprechend dem Schema:



gleichwie



Der Hydroxylwasserstoff des Anions muß also dem negativ geladenen Anteil des Wasserstoffmoleküls entsprungen sein. Im Einklang hiermit steht auch die Beobachtung, daß beispielsweise in dem entsprechend dem Wasser zusammengesetzten K-OH-Molekül der Hydroxylwasserstoff nicht durch elektropositive Elemente ersetzbar ist, sondern nur durch elektronegative, wie z. B. Cl, Br, J, indem sich Kaliumsalze der unterchlorigen usw. Säure bilden. — Diese Gegenüberstellung soll vor Augen führen, daß beim Wasserstoff die gleichen Amphoterieerscheinungen zu beobachten und zu verfolgen

sind, wie bei irgendeinem anderen amphoterem Element, und daß die Annahme eines negativ geladenen Wasserstoffatoms auf diesem Wege — theoretisch — sogar zur Bildung von Wasser führt. Unsere Vorstellung von dem Aufbau der Wasserstoffverbindungen wird also durch die aus unseren Versuchen sich ergebende Schlußfolgerung nicht nur nicht gestört, sondern im Gegenteil ergänzt. Da der Arsenwasserstoff eine sehr viel schwächere Säure ist als die arsenige Säure, so wird auch der Wasserstoff als Säure noch weit schwächer in wäßriger Lösung dissoziiert sein als das Wasser selbst. Seine Salze werden daher wie die des Azetylens, welches gleichfalls nur außerordentlich schwache Säureeigenschaften besitzt, durch Wasser hydrolytisch gespalten. Hydride wie Karbide bilden in der Tat mit Wasser Hydroxyde und Wasserstoff bzw. Azetylen, also die freien Säuren.

Den Nachweis für die Fähigkeit des Wasserstoffs, Salze zu bilden, haben wir hier nur am Lithiumhydrid durchgeführt. Es ist aber offenbar, daß die hier beschriebenen Ergebnisse im Prinzip auf alle in der gleichen Weise zusammengesetzten Hydride, z. B. der Alkalien und Erdalkalien, anzuwenden sind. Seinem amphoterem Charakter entsprechend nimmt der Wasserstoff eine Sonderstellung ein, so daß der Halogencharakter nicht so stark ausgeprägt ist. Seine Verwandtschaft mit den Halogenen kommt in der organischen Chemie in mannigfaltiger Weise bei den Kernsubstitutionen zum Ausdruck. Mit Recht stellt daher RAMSAY¹⁾ den Wasserstoff in einer Tabelle, die die Edelgase einordnet, mit Rücksicht auf die Differenz der Atomgewichtszahlen an die Spitze der 7. Vertikalkolumne des periodischen Systems.

Die Kenntnis der hier untersuchten Eigenschaften dürfte für die moderne Chemie von besonderem Interesse sein, da das Lithiumhydrid nächst dem Wasserstoffmolekül die am einfachsten aufgebaute Verbindung zwischen zwei verschiedenen Stoffen und, mit Rücksicht auf die Ergebnisse dieser Arbeit, das einfachste Salz mit zwei Kernen und nur vier negativen Elektronen darstellt.

E. Anhang.

Einige Anwendungen der thermischen Daten.

Die LINDEMANNsche Schmelzpunktsformel²⁾ gestattet, aus dem Schmelzpunkt (T_s), Atomvolumen (V) und Atomgewicht (A)

¹⁾ Vgl. NERNST, *Theor. Chemie* (7. Aufl.), 182 u. *Modern Chemistry*, London 1900, S. 50.

²⁾ *Phys. Zeitschr.* 11 (1910), 609.

die Eigenfrequenz eines festen Körpers zu berechnen:

$$\nu = 2,06 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{A V^{2/3}}},$$

wobei der konstante Faktor aus der Eigenfrequenz des Sylvins ermittelt wurde. Auf zweiatomige Moleküle angewandt, hat man $M/2$ und $V/2$ zu setzen, wenn M = Molekulargewicht und V = Molekularvolumen ist. Die absolute Schmelztemperatur ist 953° . Mit β multipliziert, ergibt sich so aus dieser Formel

$$\beta \nu = 910,$$

während aus den Messungen der spezifischen Wärme

$$\beta \nu = 825$$

gefunden wurde. Die Übereinstimmung mit der Näherungsformel ist ausreichend.

Berechnet man umgekehrt unter Benutzung des letzteren Wertes den Schmelzpunkt (t_s), so erhält man

$$t_s = 511^\circ,$$

während $t_s = 680^\circ$ die richtige Zahl darstellt.

Ferner lassen sich die Resultate aus den Messungen der Wärmetönung und der spezifischen Wärme thermodynamisch verwerten. Die beiden Hauptsätze und das NERNSTSche Wärmetheorem liefern uns die Beziehungen

$$U = U_0 + \int_0^T (\sum n c + \sum \nu C_p) dT \quad (1)$$

oder
$$U = U_0 + \sum E$$

$$A = U_0 - T \int_0^T \frac{E}{T^2} dT \quad (2)$$

oder
$$A = U_0 - \sum F.$$

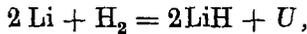
Für heterogene Reaktionen gilt:

$$\ln K_p = -\frac{U_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\sum n c + \sum \nu C_p) dT + \sum \nu i, \quad (3)$$

worin U_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, K die Gleichgewichtskonstante, c die Molekularwärme im kondensierten, C_p die Molekularwärme im gasförmigen Zustand und i die Integrations-

konstante bedeutet. $\sum n$ bezieht sich auf Summe der festen, $\sum \nu$ auf die der gasförmigen Reaktionsteilnehmer.¹⁾

Wir schreiben die Reaktionsgleichung in der Form



worin U gleich dem doppelten Wert der gemessenen Wärmetönung zu setzen ist. Dann wird

$$U = U_0 + E_{2 \text{Li}} + E_{\text{H}_2} - E_{2 \text{LiH}} \quad (1)$$

$$A = U_0 - F_{2 \text{Li}} - F_{\text{H}_2} + F_{2 \text{LiH}} \quad (2)$$

und unter Benutzung dekadischer Logarithmen:

$$\log K_p = - \frac{U_0}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \left(\frac{F_{2 \text{Li}}}{T} + \frac{F_{\text{H}_2}}{T} - \frac{F_{2 \text{LiH}}}{T} \right) + C_{\text{H}_2}. \quad (3)$$

Wir berechnen zunächst das Gleichgewicht für $t = 19^\circ$, für welche Temperatur der gemessene Wert der Wärmetönung gilt. Zur Ermittlung von U_0 und dem Energieinhalt der beteiligten Stoffe benötigen wir die Kenntnis ihrer Molekularwärmen bis zum absoluten Nullpunkt.

a) Lithium.

Da hierfür nur Messungen der mittleren spezifischen Wärme vorliegen²⁾, so lassen sich die Integrale nur mit beschränkter Genauigkeit berechnen. Frl. Dr. MIETHING fand³⁾, daß sich die Atomwärme des Lithiums durch die DEBYESche Funktion unter Einsetzung von $\beta \nu = 463$ gut wiedergeben läßt.

$$\frac{\beta \nu}{T} = 1,619; \quad \frac{E_{\text{Li}}}{T} = 3,097; \quad E_{2 \text{Li}} = 1772$$

$$\frac{F_{\text{Li}}}{T} = 2,348; \quad \frac{1 \cdot F_{2 \text{Li}}}{4,571 \cdot T} = 1,027.$$

b) Wasserstoff.

Nach EINSTEIN und STERN⁵⁾ bzw. WINTERNITZ und v. KOHNER⁶⁾ ergibt sich, auf $T = 286,1$ bezogen, für das Integral

$$E = 1670.$$

¹⁾ Vgl. hierüber u. d. folg. POLLITZER, „Die Berechnung chem. Affin. nach dem NERNSTschen Wärmethorem“ und NERNST, „Die theor. u. exp. Grundl. des neuen Wärmesatzes“.

²⁾ KOREF, *Ann. d. Phys.* (1911), 49.

³⁾ Dissertation. Berlin 1918, S. 13.

⁴⁾ Vgl. Tabellen in den beiden Monographien von NERNST u. POLLITZER.

⁵⁾ *Ann. d. Phys.* 40 (1913), 551.

⁶⁾ *Physik. Zeitschr.* 15 (1914), 393.

Nach derselben Methode (durch Zerlegung des Energieinhaltes in einen Anteil der translatorischen und einen der Rotationsenergie [E_r]) berechnet sich für die zweite Integration

$$\frac{1}{4,571} \int_0^x \frac{E}{T^2} dT = 2,5 \log T + \frac{1}{4,571} \int_0^x \frac{E_r}{T^2} dT.$$

Der zweite Ausdruck ist bis $278,1^\circ$ schon durch v. KOEHLER und WINTERNITZ auf dem Wege der graphischen Integration ausgewertet worden zu 0,102. Auf $T = 286,1^\circ$ ausgedehnt, ergibt sich nach derselben Methode 0,111. Der Beitrag der translatorischen Energie beträgt 6,141, und es wird endlich

$$\frac{1 \cdot F_{H_2}}{4,571 T} = 6,252.$$

c) Lithiumhydrid.

Die Formel von DEBYE liefert uns, wenn wir setzen

$$\frac{\beta v}{T} = 2,884; \quad \frac{E_{LiH}}{T} = 1,7771; \quad E_{2LiH} = 1017,$$

$$\frac{F_{LiH}}{T} = 0,9353; \quad \frac{1 \cdot F_{2LiH}}{4,571 \cdot T} = 0,4092.$$

Eingesetzt erhalten wir

$$U = U_0 + 1772 + 1670 - 1017$$

$$U_0 = 49200 - 2425$$

$$U_0 = 40775$$

und es wird

$$\log K_p = -31,18 + 1,027 + 6,252 - 0,4092 + C_{H_2}.$$

Als zuverlässigster Wert für C_{H_2} gilt jetzt

$$C_{H_2} = 0,4343 i = -1,23 \pm 0,15.$$

Da $\log K_p = \log p_{H_2}$ ist, können wir setzen, indem wir auf beiden Seiten $\log 760 = 2,88$ addieren:

$$\log p_{mm} = -24,31 + 1,65$$

$$p = 4,57 \cdot 10^{-22} \text{ mm für Zimmertemperatur } (t = 18^\circ).$$

Das Ergebnis beweist die große Stabilität der Verbindung.

Für höhere Temperaturen läßt sich die Berechnung des Gleichgewichts nicht exakt durchführen, da wir über den Verlauf der spezifischen Wärme des flüssigen Lithiums und seine Schmelzwärme

nicht unterrichtet sind. Zur Orientierung aber reichen die Daten aus, wie folgende Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für $t = 650^\circ$ beweist.

Wir bestimmen die Werte der Integrale für

a) Lithium.

Die absolute Temperatur ist $T = 923,1$:

$$\frac{\beta v}{T} = 0,502; \quad E_{2\text{Li}} = 2 \int_0^T c dT + \varrho,$$

worin $\varrho = \text{Mol.-Schmelzwärme}$. Da diese uns unbekannt ist (aber nur als Korrekptionsgröße in die Rechnung eingeht), so setzen wir sie in Anlehnung an die entsprechenden bekannten Werte von Kalium und Natrium schätzungsweise gleich 800 cal. Die Daten für die spezifische Wärme des flüssigen Lithiums fehlen uns ebenfalls, aber, da erfahrungsgemäß die spezifischen Wärmen der Metalle im flüssigen und festen Zustande nicht viel voneinander abweichen und eine Schätzung sehr schwierig ist, so sind wir genötigt, um eine Annäherung zu erzielen, weiter mit der DEBYESchen Formel zu rechnen

$$E_{2\text{Li}} = 2 (4532 + 800) \\ = 10\,664$$

$$\frac{F_{\text{Li}}}{T} = \int_0^{923,1} \frac{E}{T^2} dT + \int_{453,1}^{923,1} \frac{\varrho}{T^2} dT \\ = (7,17 + 0,90)$$

$$\frac{1 \cdot F_{2\text{Li}}}{4,571 \cdot T} = 3,531.$$

b) Wasserstoff.

Nach PIER¹⁾ gilt für die mittlere Molekularwärme des Wasserstoffs C_p zwischen 0 und $t^\circ C$

$$\bar{C}_p = 6,685 + 0,00045 t,$$

$$E = \int_0^{273,1} C_p dT + \bar{C}_p t = 1584^2) + 4535,$$

$$E = 6119.$$

¹⁾ Z. *Elektrochem.* 15 (1909), 546; 16 (1910), 897.

²⁾ Vgl. WINTERNITZ u. v. KOHNER (l. c.).

Zur Auswertung von $\frac{F_{H_2}}{T}$ wurden für 10 zwischen 273,1 und 928,1 liegende Temperaturpunkte $\frac{E}{T^2}$ ermittelt und als Funktion von T graphisch aufgetragen. In derselben Weise wie oben erhält man dann für

$$\frac{F_{H_2}}{T} = \int_0^{273,1} \frac{E}{T^2} dT + \int_{273,1}^{928,1} \frac{E}{T^2} dT,$$

$$\frac{1 \cdot F_{H_2}}{4,571 \cdot T} = 6,193 + 1,671$$

$$= 7,864.$$

c) Lithiumhydrid.

$$\frac{\beta v}{T} = 0,8937; \quad \frac{E_{LiH}}{T} = 4,196; \quad E_{2LiH} = 7747$$

$$\frac{F_{LiH}}{T} = 4,534$$

$$\frac{1 \cdot F_{2LiH}}{4,571 T} = 1,984$$

Setzen wir die Werte ein, so wird

$$U_{650} = U_0 + E_{2Li} + E_{H_2} - E_{2LiH}$$

$$= 40775 + 6119 + 10664 - 7747$$

$$= 49811; \quad U/2 = 24906.$$

Lithiumhydrid hat also bei seiner Bildungstemperatur ca. 600° eine Bildungswärme, die um rund 3000 cal größer ist als bei Zimmertemperatur. Ferner wird

$$\log K_p = - \frac{U_0}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \left[\frac{F_{2Li}}{T} + \frac{F_{H_2}}{T} - \frac{F_{2LiH}}{T} \right] + C_H,$$

$$= -9,664 + 3,531 + 7,864 - 1,984 - 1,23,$$

$$\log K_p = -1,483,$$

$$\log p_{H_2, mm} = -1,483 + 2,88 = +1,398,$$

$$p = 25 \text{ mm für } t = 650.$$

GUNTZ beobachtete beim Schmelzpunkt 680° eine Dissoziationsspannung von 27 mm. Der Größenordnung nach stimmen beide Werte also trotz der Unsicherheit in der Auswertung der Integrale für Lithium befriedigend überein. Wahrscheinlich ist der von GUNTZ angegebene Druck nur ein scheinbarer Gleichgewichtswert, da er statisch gemessen zu sein scheint. Diese Methode ist hier aber nicht anwendbar, da sich sowohl Lithium als Lithiumhydrid verflüchtigen

und kondensieren. Der Wert von GUNTZ dürfte sicher zu klein ausgefallen sein. Beobachtung und Theorie lassen jedenfalls übereinstimmend erkennen, daß die Verbindung bis zu hohen Temperaturen ziemlich beständig ist.

F. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde eine Methode zur bequemen Darstellung von reinem Lithiumhydrid nebst Analyse ausgearbeitet und einige allgemeine Eigenschaften der Substanz untersucht.

2. Um die Frage zu entscheiden, ob Lithiumhydrid den Charakter eines Salzes hat, wurde

a) die Einwirkung des Quecksilbers auf Lithiumhydrid studiert, da aus dieser Reaktion sich ein scheinbarer Widerspruch gegen eine Entscheidung im positiven Sinne ergibt. Es ließ sich zugunsten des Salzcharakters feststellen, daß die Reaktion auf einer Zersetzung und nicht auf einer Lösung beruht.

b) eine Reihe von Eigenschaften der Substanz, wie Aussehen, Kristallform, Dichte, Wärmetönung, spezifische Wärme untersucht, die entsprechenden Konstanten festgelegt und durch Analogiebetrachtungen mit den Alkalihalogeniden geprüft, ob die Frage im bejahenden Sinne zu beantworten ist. Es ergaben sich nirgends Widersprüche dagegen;

c) zum direkten Beweise die elektrische Leitfähigkeit untersucht, und zwar mit Hilfe von Gleichstrom und Wechselstrom. Die Versuche mit Gleichstrom ergaben wohl eine sehr starke Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur, erlaubten aber nicht, eine Temperaturkurve quantitativ aufzunehmen, da infolge der Polarisierung Nebenerscheinungen störend auftraten. Durch Anwendung von Wechselstrom wurde das Ziel erreicht; es ergab sich ein Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Temperatur bis zur Größenordnung von maximalleitender Schwefelsäure. Eine empirische Formel wurde berechnet und der Temperaturkoeffizient bestimmt. Das Vorhandensein galvanischer Polarisierung konnte nachgewiesen und messend verfolgt werden. Die störenden Nebenerscheinungen bei Anwendung von Gleichstrom ließen sich in nachweisbarer Weise deuten. Die Produkte der Elektrolyte konnten in freiem Zustande festgestellt werden. Aus der Druckzunahme während der Elektrolyse im Vakuum ließ sich die Bildung von Wasserstoff nachweisen, das Lithium wurde an der Kathode gefunden. Aus diesem und anderen

Gründen ist mit fast an Gewißheit grenzender Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß der Wasserstoff bei der Elektrolyse an der Anode sich abscheidet. Es ist dies bisher der einzige Fall, daß Wasserstoff als negativ geladenes Ion auftritt.

3. Als Ergebnis der Untersuchungen wurde festgestellt, daß Lithiumhydrid ein aus Lithium als Kation und Wasserstoff als Anion bestehendes Salz ist, der Wasserstoff selbst also eine, wenn auch äußerst schwache Säure darstellt. Der amphotere Charakter des Wasserstoffs wurde durch einige theoretische Betrachtungen beleuchtet.

4. Die Resultate der thermischen Messungen wurden durch Anwendung der LINDEMANN'Schen Schmelzpunktsformel und der durch das NERNST'Sche Wärmetheorem modifizierten Gleichung der Reaktionsisochore verwertet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin im Jahre 1919 ausgeführt. Es sei mir zum Schluß gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. NERNST, dem ich die Anregung zu der Arbeit verdanke, für das unermüdliche wohlwollende Interesse, das er dem Fortgang der Arbeit entgegenbrachte, und viele fördernde Anregungen meinen ergebensten Dank auszusprechen. Auch den Assistenten am Institut, Herrn Dr. J. EGGERT, bitte ich, für manche wertvollen Ratschläge, mit denen er die Arbeit unterstützte, meinen wärmsten Dank entgegenzunehmen.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1920.
