

## XL. Ueber die Lithionsalze.

Von

**Rammelsberg.**

(Aus den Berichten der Berliner Academie.)

Eine directe Trennungsmethode für die Salze des Natrons und Lithions aufzufinden, war die Veranlassung, mehrere noch wenig oder gar nicht bekannte Lithionverbindungen näher zu untersuchen, namentlich auch ihr Verhalten zu Lösungsmitteln, wie Wasser und Alkohol, genauer zu prüfen. Bekanntlich giebt es zur analytischen Bestimmung des Lithions, wenn dasselbe neben Natron vorkommt — und das ist in der Natur, wie es scheint, stets der Fall — zwei Methoden: entweder man fällt es in der Form von phosphorsaurem Natron-Lithion, oder man wendet die von Richter erfundene arithmetische Methode der indirecten Analyse an.

Die erste ist aber, wie man schon hie und da bemerkt hat, und wie es die nachfolgenden Versuche deutlich zeigen werden, ganz unbrauchbar für den beabsichtigten Zweck, und die zweite ist, wie man weiss, besonders bei Körpern, deren Atomgewichte nicht sehr verschieden sind, von so vielen Schwierigkeiten in der Ausführung begleitet, dass das Resultat höchstens eine Annäherung genannt werden darf, während ein anderer Nachtheil dieser Methode unstreitig darin liegt, dass sie eine genauere Prüfung der beiden zu trennenden Stoffe und die Kenntniss ihrer anderweitigen Eigenschaften nicht zulässt.

Eine Reihe von Lithionsalzen wurde dargestellt und in ihrer Auflöslichkeit zu Wasser und Alkohol untersucht. Vergleichende Proben mit den entsprechenden Natronsalzen gaben das Resultat, dass diese Löslichkeitsverhältnisse in den gewöhnlichen Mitteln keine Trennung beider Basen gestatten, doch führten sie zur Kenntniss der Zusammensetzung und der übrigen Eigenschaften dieser Salze und ergänzen auf solche Art einige Lücken in der Geschichte der Lithionverbindungen überhaupt.

*Neutrales oxalsaures Lithion* setzt sich in krystallinischen Rinden ab, ist in 13 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, in Alkohol fast gar nicht löslich, verliert bei 200° die Hälfte seines Krystallwassers, von dem es 1 At. auf 2 At. wasserfreien Salzes

enthält ( $2 \text{ Li } \ddot{\text{C}} + \text{H}$ ), und hinterlässt im Glühen ein kohlehaltiges kohlensaures Lithion.

*Das saure Salz* schießt in ziemlich grossen tafelförmigen Krystallen an, welche anscheinend zwei- und eingliedrig sind, sich in 15 Th. Wasser auflösen, bei  $200^\circ$  ihr Krystallwasser verlieren, wobei aber ein Theil der Säure schon zersetzt wird, und überhaupt 3 At. desselben enthalten ( $\text{Li } \ddot{\text{C}}_2 + 3 \text{ H}$ ).

*Kohlensaures Lithion*, aus einer Auflösung in kohlensaurem Wasser abgeschieden, ist das unveränderte wasserfreie neutrale Salz.

*Unterschwefelsaures Lithion* stellt man leicht aus schwefelsaurem Lithion und unterschwefelsaurem Baryt dar. Es krystallisirt nicht gut, wird an der Luft feucht und löst sich etwas in Alkohol. Schon bei  $100^\circ$  verliert es von seinem Krystallwasser, dessen es 2 At. enthält ( $\text{Li } \ddot{\text{S}} + 2 \text{ H}$ ).

*Essigsäures Lithion*, nicht krystallisirend, leicht in Alkohol auflöslich, schliesst nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  noch 2 At. Wasser ein.

*Ameisensaures Lithion*, dessen kleine nadelförmige Krystalle an der Luft feucht werden und welches in Alkohol löslich ist, verliert zwischen  $150$  und  $170^\circ$  seinen ganzen Wassergehalt  $= 2$  At.

Jodsaures und bromsaures Lithion hat der Verf. schon früher untersucht und beschrieben.

*Neutrales überjodsaures Lithion* ist in Wasser ziemlich leicht auflöslich und wird von Alkohol zum Theil in jodsaures Salz verwandelt.

*Jodlithium* ist äusserst zerfliesslich, bildet aber lange nadelförmige Krystalle, welche 6 At. Wasser enthalten.

*Salpetersaures Lithion*, bei  $100^\circ$  getrocknet, ist wasserfrei und in Alkohol sehr leicht auflöslich.

*Chlorlithium* bildet, wenn es in starkem Alkohol aufgelöst wurde, beim Stehen über Schwefelsäure kein Alkoholat, sondern ein neues Hydrat mit 2 At. Wasser, während das von Hermann beschriebene die doppelte Menge enthält.

Durch Alkohol, selbst durch wasserfreien, kann man bekanntlich die Chlorüre von Natrium und Lithium nicht trennen, weil Chlornatrium darin nicht unauflöslich ist. Eben so wenig gelingt diess durch Aether, weil Chlorlithium in demselben sich nur höchst

unbedeutend auflöst. Wohl aber glückte es, ein Trennungsmittel in dem Gemisch aus 1 Th. wasserfreiem Alkohol und 1 — 2 Th. Aether zu finden. Das Chlornatrium bleibt zurück, während das Chlorlithium sich auflöst, und wenn diese Methode auch keiner absoluten Genauigkeit fähig ist, so theilt sie diess mit den meisten analytischen Trennungsmethoden, und ein Versuch zeigte, dass man nur etwa  $1\frac{2}{3}$  Proc. des angewandten Chlornatriums dabei verliert, welche mit in die Auflösung übergehen.

Die Kenntniss dieser Trennungsmethode lieferte nun ein Mittel, die Zusammensetzung des *phosphorsauren Natron-Lithions* näher zu untersuchen, des interessantesten Lithionsalzes, welches Berzelius bekanntlich zur Entdeckung dieses Alkali's zuerst benutzt hat.

Nach einer vor 20 Jahren publicirten Analyse dieses Chemikers schien dieses Salz eine Verbindung von gleichen Atomen neutraler Phosphate von Natron und Lithion ( $\text{Na}_2 \text{P} + \text{Li}_2 \text{P}$ ) zu sein, wonach sein Lithiongehalt  $12\frac{1}{3}$  Proc. betragen würde.

Der Verf. hat eine ganze Reihe von Versuchen über die Quantität dieses Doppelsalzes angestellt, welche man aus gewogenen Mengen Chlorlithium, kohlensaurem und schwefelsaurem Lithion erhält, und sich dabei theils des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, theils der reinen Phosphorsäure bedient. Er fand dabei, dass die Bildung dieses Salzes nur bis zu einer durch die gegenseitigen Affinitäten bedingten Grenze vor sich geht, und dass, so oft man auch das Abdampfen und Wiederauflösen wiederholen mag, doch immer ein Theil Lithion in der Flüssigkeit bleibt.

100 Th. Chlorlithium gaben sehr variirende Mengen des Doppelsalzes, von 90 — 144 Theilen, während sie, wenn letzteres die bis jetzt dafür angenommene Zusammensetzung wirklich besäße und das Lithion vollständig dadurch abgeschieden würde, 280 Th. hätten liefern müssen.

Die Ursache der viel geringeren Menge phosphorsauren Natron-Lithions, welche man erhält, liegt aber nicht blos darin, dass ein Theil Lithion nicht abgeschieden wird, sondern vorzüglich in der stets wechselnden Zusammensetzung dieses Salzes, was die relativen Mengen beider Basen betrifft, und wodurch allein schon es zu quantitativen Bestimmungen unbrauchbar wird.

Das Resultat von sechs verschiedenen Analysen ist, dass das Salz ein *dreibasisches* ist, d. h. stets 3 At. Basis enthält, und in der That fällt es selbst nach dem stärksten Glühen die Silbersalze noch rein gelb, was nach der bisherigen Formel gar nicht möglich wäre.

Natron und Lithion ersetzen einander als isomorphe Körper, und diess in dem Grade, dass man ihre Menge selten constant findet, wenn auch die Bildung des Salzes unter denselben Bedingungen vor sich ging. Der Lithiongehalt wurde nie unter 22 und nie über 32 Proc. gefunden.

---

## XLI.

Notiz über die Eigenschaft der geschmolzenen Bleiglätte, Sauerstoff zu absorbiren, und einige Umstände, welche die Entstehung der Glätte bei der Cupellation im Grossen begleiten.

Von

**F. Leblanc.**

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* III. Série. T. VIII. Sept. 1845.)

Bekanntlich wendet man die Cupellation an, um Silber von Blei zu trennen. Die Cupellation im Grossen, das Abtreiben, unterscheidet sich von derjenigen, welche man im Kleinen beim Probiren anwendet, dadurch, dass man dabei, statt das durch den Luftzutritt und erhöhte Temperatur gebildete und geschmolzene Bleioxyd von der Capelle einsaugen zu lassen, dasselbe in dem Maasse, wie es sich bildet, durch eine Rinne abfliessen lässt, welche man immer im Niveau der geschmolzenen Masse erhält.

Die Substanz, woraus man die Capelle verfertigt, muss der auflösenden Wirkung der Glätte so viel als möglich widerstehen und dieselbe nicht einsaugen.

Die Oxydation wird durch ein auf die Oberfläche gerichtetes Gebläse unterhalten.

Während meines Aufenthaltes zu Poullaouen hatte ich Gelegenheit, mehrere Operationen der Art zu beobachten und einige