

598. Christian Göttig: Ueber die Hydratbildung des Lithiumhydroxyds aus alkoholischer Lösung und einige Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Lithiums.

(Eingegangen am 28. October.)

Bei meinen Bemühungen, das Lithiumhydroxyd mit ähnlichen interessanten Eigenschaften aus alkoholischer Lösung zu erhalten, wie ich solche für einige Alkoholate des Natriumhydroxyds und Kaliumhydroxyds beschrieben habe¹⁾, ergaben sich folgende Resultate:

1. Aus sehr hochprozentiger, heissgesättigter, alkoholischer Lösung bleibt als Verdampfungsrückstand eine Verbindung des in diesem Lösungsmittel ziemlich schwer löslichen Lithiumhydroxyds, deren Lithiumgehalt meistens²⁾ mit der Formel $\text{LiHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ im Einklang steht, welche in Berührung mit Wasser die durch Änderung der Capillaritätskonstante hervorgerufene früher beschriebene Bewegungserscheinung, welche bei den aus alkoholischer Kali- und Natronlauge gewonnenen Krystallen beobachtet wurde, nicht zeigt.

2. Aus einer Lösung des Lithionhydrats in wasserreichem Alkohol, in welchem die Lithionbase in grösserer Menge löslich ist, scheidet sich ein Hydrat von der Zusammensetzung $\text{LiHO} + \text{H}_2\text{O}$ aus, das unter dem Mikroskop zum Theil spießförmige Krystalle repräsentirt, welche sich bei Berührung mit Wasser ebenfalls nicht bewegen.

Zu diesen Versuchen wurde ein von der Merck'schen Fabrik in Darmstadt bezogenes Präparat verwendet, das ich nach dem Umkristallisiren aus Wasser und nach längerem Glühen zunächst durch Gewichtsanalyse auf Reinheit untersuchte.

Berechnet	Gefunden	
nach der Formel LiHO	I.	II.
Li 29.16	27.25	27.79 pCt.

Das Bedenken gegen die Reinheit des Präparates bei dem zu niedrig gefundenen Lithiumgehalt erwies sich unter Anderm durch die spectralanalytische Untersuchung als unbegründet, und dürfte die Differenz zwischen dem Resultat der Analysen und der Theorie darin zu suchen sein, dass die Lithionbase die letzten Reste Wassers sehr fest hält.

ad 1. Das geglühte Lithionhydrat wurde mit Aethylalkohol von 96.8 Gewichtsprozenten (spec. Gewicht bei 15° C. = 0.803) unter Anwendung eines Rückflusskühlers mit Chlorcalciumrohr gekocht, und das sich nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad aus dem Filtrat

¹⁾ Diese Berichte XX, 544, 1094 und 1908; Journ. für prakt. Chem. 35, 560 und 36, 56.

²⁾ In einzelnen Fällen erhielt ich niedrigere Resultate, die unten nicht mit aufgeführt sind.

ausscheidende Pulver versuchsweise zwischen Fliesspapier vollständig getrocknet, eine Operation, die bei der stark ätzenden Eigenschaft des Hydrats jedoch bald durch vollständiges Eindampfen ersetzt wurde.

Bei der Untersuchung der vollständig trockenen Substanz wurde zunächst durch Prüfung des beim Erhitzen übergehenden Destillats zweifellos festgestellt, dass es sich hier nicht um Krystallalkohol, sondern um Krystallwasser handele. Unter dem Mikroskop beobachtete ich nicht mit Bestimmtheit Krystallbildungen, sondern die Substanz repräsentirte ein körniges Pulver, dessen Habitus, mikroskopisch vergrössert, an den der unter dem Mikroskop beobachteten Weizenstärke erinnerte.

Beim Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure zur Bestimmung des Lithiumgehaltes färbte sich die Substanz manchmal — vielleicht in Folge beigemengter Spuren von Fliesspapier — vorübergehend schwarz und ergaben sich Resultate, die der Formel $\text{LiHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ resp. $2\text{LiHO} + \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Berechnet		Gefunden				
für $\text{LiHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	IV.	V. ¹⁾
Li	21.21	20.99	21.59	21.00	20.59	23.98 pCt.
H_2O	27.28	—	—	—	—	— >

ad. 2. Ein anderer Theil des als rein befundenen und durch Glühen möglichst wasserfrei gemachten Lithionhydrats wurde mit einem Aethylalkohol von 62.8 Volumenprozenten (spec. Gew. bei $15^{\circ}\text{C.} = 0.888$) gekocht, wobei sich eine weitaus grössere Menge der Base löste, als in dem 96.8 prozentigen Alkohol. Hiermit steht im Einklang, dass sich aus dem erkalteten Filtrat schon ein wesentliches Quantum des Hydrats ausschied, dessen Menge durch theilweises Eindampfen erheblich vermehrt wurde. Bei Untersuchung der vollständig getrockneten Substanz wurde zunächst die durch Erhitzen überdestillirende Flüssigkeit, ebenso wie bei dem zuerst erwähnten Hydrat des Lithiumhydroxyds geprüft und als Wasser erkannt. Unter dem Mikroskop zeigte die Substanz neben körnigen Gebilden spissförmige Krystalle. Bei den Lithiumbestimmungen wurden Resultate gewonnen, aus denen die Formel $\text{LiHO} + \text{H}_2\text{O}$ gefolgert werden muss.

Berechnet		Gefunden				
für $\text{LiHO} + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	IV.	V.
Li	16.6	16.49	16.46	16.36	16.18	16.38 pCt.
H_2O	42.8	—	—	—	—	— >

Bei sämmtlichen in dieser Abhandlung angeführten quantitativen Bestimmungen des Lithiums, welche unter Anwendung von Schwefel-

¹⁾ Die betreffende Verbindung war auf dem Wasserbade sehr scharf eingedampft, wodurch vielleicht ein Theil des Wassers ausgetrieben wurde.

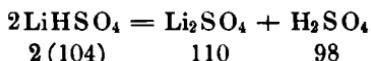
säure ausgeführt wurden, hat sich gezeigt, dass ein andauerndes Glühen nöthig ist, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen im Gegensatz zu einer in der neuesten Auflage eines sehr berühmten Lehrbuches der quantitativen chemischen Analyse S. 227 angeführten Notiz:

»Das Lithion kann, wenn andere Basen nicht zugegen sind, ähnlich wie Kali und Natron in wasserfreies schwefelsaures Salz übergeführt und als solches gewogen werden. Da saures schwefelsaures Lithion nicht existirt, so kann ein Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat leicht durch blosses gelindes Glühen entfernt werden.«

Inwieweit diese Lehre noch als richtig aufrecht zu halten ist, geht wohl hervor aus folgenden Beispielen, die ich der grösseren Zahl einschlägiger Daten beliebig entnommen habe:

a) Aus 0.565 g des Lithiumhydroxyds, welches mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft wurde, erhielt ich nach längerem Erhitzen bis auf 340° C. 2.4384 g trockenes Sulfat, aus welchem sich bei dieser Temperatur keine sichtbaren Dämpfe von Schwefelsäure entwickelten. Nach mehrstündigem vorsichtigem Erhitzen über freier Flamme betrug das Gewicht des Sulfats nur 1.3201 g. Diese Gewichtsabnahme entspricht ziemlich annähernd der bei der Verwandlung des sauren Salzes in das neutrale aus der Rechnung sich ergebenden Differenz:

Aus der Gleichung:



ergiebt sich, dass 208 Gewichtstheile saures Lithiumsulfat bei der Verwandlung in das neutrale Salz eine Gewichtsabnahme von 98 Gewichtstheilen erleiden, woraus sich berechnet lässt, dass aus 2.4384 g LiHSO_4 1.29 g Li_2SO_4 beim Glühen entstehen müssen, während der Versuch 1.32 g ergab.

b) Aus 0.4165 g Lithionhydrat wurden durch Behandlung mit überschüssiger Schwefelsäure und Erhitzen bis auf ca. 340° C. 0.9254 g Sulfat erhalten, welches bei dieser Temperatur nicht mehr rauchte, und dessen Gewicht sich nach vorsichtigem Glühen auf 0.5386 g reducire, während nach der Theorie aus 0.9254 g des sauren Salzes nur 0.486 g des neutralen Sulfats durch Erhitzen entstehen.

c) 0.4751 g Substanz lieferten mit Schwefelsäure 1.1993 g Salz, welches nach mehrstündigem Erhitzen bis 340° C. nicht mehr Schwefelsäuredämpfe entliess. Nach längerem Glühen betrug das constante Gewicht 0.7500 g, während sich durch Rechnung ergiebt, dass 1.1993 g des sauren Lithiumsulfats 0.63 g des neutralen Salzes hinterlassen würden.

Der Grund für die Thatsache, dass als Resultat dieser Versuche sich ein etwas geringerer Glühverlust herausstellte, als der Theorie

entsprechen würde, liegt wohl nur darin, dass die mit Schwefelsäure behandelte bis auf 340° C. erhitzte Substanz schon bei dieser Temperatur einen Theil der chemisch gebundenen Säure abgegeben hatte.

Aus den angeführten Resultaten dürfte wohl hervorgehen, dass beim Eindampfen einer zersetzbaren Lithiumverbindung mit überschüssiger Schwefelsäure sich zunächst das saure Salz LiHSO_4 bildet, welches erst nach längerem Erhitzen unter Abgabe von Schwefelsäure in die neutrale Verbindung Li_2SO_4 übergeht. Bei der quantitativen Bestimmung des Lithiums als Li_2SO_4 wird man demnach andauernd und bis zur Erreichung eines constanten Gewichts glühen müssen.

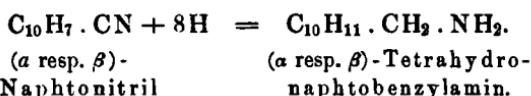
Berlin, den 28. October 1887.

599. Eug. Bamberger: Ueber Hydroderivate aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 28. October.)

Ich habe vor kurzem — als erste Repräsentanten hydrirter aromatischer Basen, deren Amidgruppe der Seitenkette angehört — das Tetrahydroderivat des α -Naphtobenzylamins¹⁾ mit W. Lodter, dasjenige des β -Naphtobenzylamins²⁾ mit O. Boëkmann beschrieben. Der Bildungsprocess dieser Körper durfte auf Grund experimentellen Nachweises durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Die Beschäftigung mit den genannten Körpern lenkte begreiflicherweise den Blick auf die bisher gleichfalls unbekannten hydrirten Abkömmlinge derjenigen aromatischen Basen, deren basischer Complex dem Benzolkern selbst angehört, zumal die letzteren sich voraussichtlich in ungleich prägnanterer Weise von ihren wasserstoffärmeren Muttersubstanzen unterscheiden würden, als die in der Seitenkette

¹⁾ Diese Berichte XX, 1702, 1703.

²⁾ Diese Berichte XX, 1711.