

## Gruppe Ib. Natriumgruppe.

## 30. Lithium.

Li = 7.03.

Im Jahre 1817 entdeckte Arfvedson gelegentlich der quantitativen Analyse des Petalits eine neue alkalische Base, welche ein geringeres Moleculargewicht besass, wie die schon bekannten Alkalien, das Natrium und Kalium. Da man das neue Alkali zunächst nur in Silicaten, neben dem genannten (mit ca. 1.5 Proc. Lithium) noch im Spodumen (mit 1.7—2.7 Proc.) und Lepidolith (bis 2.7 Proc.) auffand, wurde es Lithium (von *λίθος*, Stein) genannt. In den Mineralien tritt das Lithium als Begleiter des Natriums und Kaliums auf, und ist daher auch in den meisten chlornatriumhaltigen Mineralwässern (auch im Meerwasser) enthalten.

Später stellte sich indessen heraus, dass das Vorkommen des Lithiums sich nicht auf das Mineralreich beschränkt; genau so wie die anderen Alkalien gelangt es bei der Verwitterung der Felsarten in den Ackerboden, und von dort in die Pflanzen sowie in den thierischen Organismus. Obwohl es, einige Silicate und Phosphate ausgenommen, der Quantität nach sehr hinter Natrium und Kalium zurücksteht, gestatten doch die prächtige rothe Flammenfärbung und die grosse Empfindlichkeit der Spectralreaction (welche eine rothe glänzende Linie und eine schwächere gelbe zeigt, vgl. d. Spectraltafel) das Lithium selbst im Blut und in der Milch nach entsprechender Ernährung nachzuweisen.

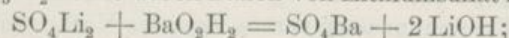
Um das Lithium oder seine Derivate zu gewinnen, verschafft man sich zunächst durch geeignete Methoden aus den Silicaten oder Phosphaten ein Gemenge von Chlorthium mit Chlornatrium oder Chlorkalium und extrahirt dasselbe mit Aetheralkohol, der fast ausschliesslich das Chlorthium aufnimmt. Aus letzterem wird, nachdem man es (zweckmässig unter Zusatz von KCl) geschmolzen, das Metall durch Electrolyse bei Luftabschluss isolirt. Aus dem Gemenge der Chloride lässt sich auch das schwer lösliche Lithiumcarbonat ausfällen, doch gelingt es nicht, aus demselben durch Glühen mit Kohle Lithium zu isoliren.

Das Lithium ist ein silberweisses Metall, auf glatten Flächen stark glänzend; es ist härter wie Natrium und sehr zähe. Von allen festen Körpern ist das Lithium der leichteste mit dem spec. Gew. 0.59. Es schmilzt bei 180° und verflüchtigt sich im Wasserstoffstrome erst bei heller Rothglut. Das Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne jedoch dabei zu schmelzen. Erst oberhalb 200° entzündet es sich an der Luft und verbrennt mit intensivem Glanze; auch in Chlor, Brom, Jod- oder Schwefeldampf verbrennt es mit hellstem Licht. Mit Wasserstoff gibt es ein festes Hydrid; den Stickstoff absorbirt es schon bei gewöhnlicher Temperatur (bei hoher Temperatur ist dasselbe noch der Fall für Bor, Silicium, Magnesium, Vanadin, Titan etc.). Lithium ist weniger elektropositiv als das Natrium.

In ihrem Gesamtverhalten stehen das Lithium und seine meist in Wasser löslichen Derivate dem Natrium sehr nahe, und bilden mit letzterem eine Gruppe, gegenüber der anderen Gruppe der unter sich überaus ähnlichen Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium. Andererseits weist das Lithium zu den alkalischen Erdmetallen, insbesondere dem Magnesium, nahe Beziehungen auf, die namentlich in der analytisch und präparativ verwertbaren Schwerlöslichkeit des Lithiumcarbonats  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und Lithiumphosphats  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  hervortreten.

Lithiumhydrid,  $\text{LiH}$ . Lithium verbrennt bei Rothglut in einer Wasserstoffatmosphäre zu einem weissen Pulver, dem Hydrid. Dasselbe ist nicht zerfliesslich und verändert sich an der Luft nur langsam. Mit Wasser gibt 1 gr des Hydrids 2780 cc. Wasserstoff. In Stickstoff erhitzt, liefert es das Nitrid.

Lithiumoxyd, Lithion,  $\text{Li}_2\text{O}$ , erhält man am leichtesten rein durch Glühen von Lithiumnitrat in einer Silberschaale; es bildet eine weisse, krystallinische Masse, und löst sich langsam in Wasser auf, indem Lithiumoxydhydrat,  $\text{LiOH}$ , entsteht. Dasselbe lässt sich auch gewinnen aus  $\text{CO}_3\text{Li}_2$  sowie durch Fällen von Lithiumsulfat mit Barythydrat



es bildet eine weisse durchsichtige, dem Natronhydrat durchaus ähnliche, stark alkalische und in Wasser leicht lösliche Substanz.

Lithiumchlorid, Chlorlithium,  $\text{LiCl}$ . Zerfliessliches Salz, dessen Reindarstellung auf seiner Löslichkeit in Alkohol und Aetheralkohol beruht. Krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in Würfeln; beim Eindunsten im Exsiccator in quadratischen Säulen  $\text{LiCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Lithiumnitrat,  $\text{LiNO}_3$ , wird beim Verdunsten der Lösung bei  $15^\circ$  in grossen zerfliesslichen Rhomboëdern, isomorph mit Chilisalpeter,  $\text{NaNO}_3$ , erhalten; unterhalb  $10^\circ$  dagegen in Nadeln  $2\text{LiNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

In dem Verhalten seines schwerlöslichen Carbonats und Phosphats schliesst sich das Lithium noch den alkalischen Erdmetallen an.

Lithiumcarbonat,  $\text{CO}_3\text{Li}_2$ , wird durch Eingiessen einer concentrirten Chlorlithiumlösung in eine solche von Ammoniumcarbonat in Ammoniak, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, als weisses lockeres Pulver erhalten. Das Lithiumcarbonat löst sich ungefähr im 100fachen Gewichte Wasser, seine Lösung reagirt stark alkalisch und lässt sich durch Kalkhydrat in Lithionhydrat überführen. Es schmilzt bei Rothglut, indem es  $\text{CO}_2$  theilweise abgibt. Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in seine wässrige Suspension wird es von etwa 20 Theilen Wasser aufgenommen.

Lithiumphosphat,  $\text{PO}_4\text{Li}_3$ , durch Ausfällen leicht löslicher Lithiumsalze mittelst Natrium- oder Ammoniumphosphat; ist in Wasser sehr schwer löslich, wodurch es sich von den Phosphaten der übrigen Alkalimetalle unterscheidet und an diejenigen der Erdalkalimetalle anschliesst. Seine Beschaffenheit variirt etwas, je nach den Umständen der Ausfällung. Von reinem Wasser braucht es etwa 2500, von ammoniakhaltigem sogar 4000 Theile zu seiner Lösung.

Stickstofflithium,  $\text{NLi}_3$ . Aus Lithium in Stickstoffgas langsam aber vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur; rasch bei schwacher Dunkelrothglut; schwarze durch Wasser zersetzliche Masse.

Lithiumcarbid,  $C_2Li_2$ . Aus Lithiumcarbonat und C im elektr. Ofen:  $Li_2CO_3 + 4C = C_2Li_2 + 3CO$ . Kryställchen mit Wasser Acetylen gebend.

Das Lithium wird selbst aus concentrirten Salzlösungen durch Weinsäure, Platinchlorid, Ueberchlorsäure, Thonerdesulfat nicht gefällt, wodurch es sich, ganz wie das Natrium, von Kalium, Cäsium und Rubidium unterscheidet. Die Trennung der Lithiumverbindungen von denen des Natriums geschieht mit Hilfe der Löslichkeit des Chlorlithiums in Aetherweingeist (s. o.). Die carminrothe Färbung, welche Lithiumverbindungen der nichtleuchtenden Flamme ertheilen, oder die Beobachtung des Spectrums, machen den Nachweis dieses Elements äusserst leicht. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man das Sulfat oder Carbonat bei Abwesenheit anderer Alkalien; sind solche zugegen, dann führt man das Lithium in Phosphat über, indem man mit Natronlauge alkalisch macht, zur Trockne verdampft und den mit Wasser aufgeweichten Rückstand mit etwas Ammoniaklösung auswäscht; durch Zusatz von Fluorammon erhält man das erst in 3500 Th. Wasser lösliche Lithiumfluorid,  $LiF$ .

### 31. Natrium.

$Na = 23.05.$

Das Natrium gehört zu den am häufigsten vorkommenden Grundstoffen; da es jedoch eine sehr grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und den Halogenen besitzt, so trifft man es in der Natur stets verbunden mit anderen Elementen. In den Silicatgesteinen zeigt es sich sehr verbreitet; sein wichtigstes Auftreten jedoch ist dasjenige als Chlornatrium oder Kochsalz,  $NaCl$ . Dieses bildet als „Steinsalz“, stellenweise fast rein, gewöhnlich indessen gemengt mit Thon, Anhydrid, Gyps oder Mergel mächtige Lager und Stöcke in mehreren Gebirgsformationen; es findet sich aufgelöst in Quellen („Kochsalz“), manchen Landseen und im Meere („Seesalz“). Die Asche der in Salzwässern wachsenden Pflanzen ist meist sehr reich an Natronsalzen; in den Landpflanzen tritt das Natrium jedoch fast ganz gegen das Kalium zurück. Der Thierkörper enthält dagegen Natrium in allen seinen Theilen, so dass die Asche thierischer Flüssigkeiten bis zu 75 Proc. aus Chlornatrium besteht. Als weitere praktisch wichtige Vorkommnisse sind der Chilisalpeter,  $NO_3Na$ , sowie der Kryolith,  $AlF_6Na_3$ , zu nennen. — Das Natriumcarbonat  $CO_3Na_2$ , die Soda, findet sich namentlich in den Natronseen Aegyptens und war unter der Benennung Nitrum schon im Alterthum bekannt, wurde aber nicht von der Pottasche  $CO_3K_2$  unterschieden; man betrachtete die beiden Substanzen nur als Varietäten, und stellte daher die auch aus der Asche von See- und Strandpflanzen gewonnene Soda mit der Pottasche aus Landpflanzen und dem Kaliumcarbonat aus geglühtem Weinstein einfach neben einander.

Die Erkenntniss des Natrons als eines eigenartigen Alkalis gewann man erst bei der Untersuchung des Kochsalzes. Die Wahrnehmung, dass durch die Vereinigung von Säure und Alkali salzartige Verbindungen entstehen, führte schon im 17. Jahrhundert zu der Ansicht, es