

# Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XII. Mitteilung)

## Die Trennung des Lithiums vom Kalium, Natrium und Magnesium

Von

Ludwig Moser und Karl Schutt

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule und dem Chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1923)

Die Schwierigkeiten einer quantitativen Trennung des Lithiums von den Alkalimetallen und besonders vom Magnesium liegen in seiner vielfachen Ähnlichkeit mit diesen Metallen. Einerseits schließt sich Lithiumion dem Natriumion analytisch eng an, andererseits wissen wir nach de Forcand<sup>1</sup> aus den Vergleichen der Bildungs- und Lösungswärmen sämtlicher Alkali- und Erdalkalimetalle, daß sich Lithium wie ein wirkliches Erdalkalimetall verhält; so bildet es ein schwerlösliches Phosphat und Fluorid, jedoch ist das erstere nicht einheitlich, sondern es fallen Gemische von Lithiumphosphaten aus, die überdies Kalium- und Natriumion stark adsorbieren, und schon deshalb für eine vollkommene Scheidung dieser Metalle unbrauchbar sind. Die besten Aussichten auf eine erfolgreiche Trennung bieten immer noch jene Methoden, die auf der Löslichkeit von Lithiumchlorid in bestimmten organischen Flüssigkeiten beruhen; auf die dabei möglichen Fehlerquellen und auf ihre Ausschaltung wird weiter unten zurückgekommen werden.

### I. Schrifttum.

#### A. Über die Trennung des Lithiums von Natrium und Kalium.

C. Rammelsberg<sup>2</sup> zieht LiCl mit einem Gemisch aus Ätheralkohol, das zuvor mit HCl gesättigt wurde, aus, während W. F. Gintl<sup>3</sup> die Löslichkeit des trockenen LiCl in konzentrierter HCl ausnützt und später J. W. Thomson<sup>4</sup> hiezu eine mit NaCl gesättigte HCl verwendet. Sehr häufig wird die von F. A. Gooch<sup>5</sup> erdachte Methode benützt, nach der mit Gärungsamylalkohol extrahiert wird, in dem KCl und NaCl praktisch unlöslich sind. L. Kahlenberg und F. C. Krauskopf<sup>6</sup> trennen das LiCl von den trockenen Alkalichloriden durch dreimaliges Aus-

<sup>1</sup> de Forcand, Ann. Chim. Phys. [8], 9, 134 (1906). <sup>2</sup> Rammelsberg, Pogg. 66, 791 (845). <sup>3</sup> Gintl, Polyt. J. 240, 83 (1881). <sup>4</sup> J. W. Thomson, Pharm. J. Trans. [3], 20, 721 (1890). <sup>5</sup> Gooch, Am. Chem. J. 9, 33 (1887). <sup>6</sup> Kahlenberg und Krauskopf, J. Am. Chem. Soc. 30, 1104 (1908).

ziehen mit Pyridin, das bis 5% Wasser enthält, während E. Murmann<sup>7</sup> hierzu wasserfreies Pyridin empfiehlt. L. W. Winkler<sup>8</sup> ersetzt den durch seinen Geruch lästigen Amylalkohol durch Isobutylalkohol. S. Palkin<sup>9</sup> geht im Wesen so wie Rammelsberg vor.

Während alle bisher genannten Verfasser LiCl mit organischen Flüssigkeiten behandelten, müssen nach einer neueren Vorschrift von F. G. Smith und J. F. Ross<sup>10</sup> die trockenen Alkaliperchlorate vorliegen. Werden diese mit einem Gemisch von *n*-Butylalkohol und Äthylazetat ausgelaugt, so gehen LiClO<sub>4</sub> und NaClO<sub>4</sub> in Lösung, und KClO<sub>4</sub> fällt aus. Das Filtrat wird nach Entfernung des Äthylazetates mit 20%iger HCl in *n*-Butylalkohol zur Abscheidung von NaCl versetzt und im Filtrat wird nach Abdampfen des Butylalkohols und Zersetzen der Perchlorsäure Lithium als Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt.

Für die Fällung von Lithium wurde bloß ein Verfahren angegeben. Nach A. Carnot<sup>11</sup> wird das mit ätherhaltigem Alkohol angereicherte Gemisch der Alkalichloride in ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumfluorid behandelt, wodurch schwerlösliches Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ausfällt. C. Reichard<sup>12</sup> dagegen will K- und Na-Ion aus konzentrierter Lösung durch H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> niederschlagen, während Li in Lösung bleiben soll.

## B. Über die Trennung des Lithiums von den Erdalkalimetallen und Magnesium.

Bei Vorhandensein aller drei Erdalkalimetalle und des Magnesiums muß zuerst ihre Fällung und Trennung von Magnesium und Lithium mit Schwefelsäure oder mit Oxalation gemacht und dann erst eine Trennung des Magnesiums vom Lithium vorgenommen werden.

J. J. Berzelius<sup>13</sup> trennt Lithium vom Magnesium derart, daß er das Gemisch der Chloride mehrmals mit gelbem HgO zur Trockne bringt, den Rückstand in Wasser aufnimmt und vom entstandenen Mg(OH)<sub>2</sub> filtriert; im Filtrat ist LiCl.

Am häufigsten wird Magnesium von den Alkalien nach der Bariumhydroxydmethode getrennt, wobei auf vollkommenen Ausschluß der Ammoniumsalze gesehen werden muß. J. Gray-Dinwiddie<sup>14</sup> trennt in Anlehnung an frühere Verfasser<sup>15</sup> mit ammoniakalischer, gesättigter Ammoniumkarbonatlösung, die 50% Alkohol enthält, wodurch Magnesiumammoniumkarbonat ausfällt und Li-Ion in Lösung bleibt. R. Berg<sup>16</sup> trennt Lithium, Kalium, Natrium und Ammonium vom Magnesium durch *o*-Oxychinolin in ammoniakalischer Lösung, wobei Magnesiumoxychinolat entsteht.

## II. Die Herstellung von reinem Lithiumchlorid.

Als Ausgangsstoff diente Lithiumchlorid Merck D. A. V. 4, das auf Grund der spektroskopischen Prüfung nur ganz geringe Mengen von Natrium, Magnesium und Kalzium enthielt. Dieses Präparat wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser (es wurden gleiche Gewichte Salz und Wasser verwen-

<sup>7</sup> Murmann, Zeitschr. f. anal. Ch. 50, 171 (1911). <sup>8</sup> L. W. Winkler, Zeitschr. f. anal. Ch. 52, 638 (1913). <sup>9</sup> Palkin, J. Am. Chem. Soc. 38, 2326 (1916). <sup>10</sup> Smith und Ross, J. Am. Chem. Soc. 47, 1020 (1925). <sup>11</sup> A. Carnot, C. rend. 107, 237 (1888). <sup>12</sup> Reichard, Ch. Ztg. 29, 861 (1905). <sup>13</sup> Berzelius, Berz. Jahresber. 21, 142 (1842). <sup>14</sup> Gray-Dinwiddie, Am. Journ. Sci. Sil. [4] 39, 662 (1915). <sup>15</sup> F. G. Schaffgotsch, Pogg. 104, 482 (1858). F. A. Gooch und E. A. Eddy, Z. f. anorg. Ch. 58, 427 (1908).

det) in einer Platinschale unter Verzicht auf große Ausbeute an reinem LiCl gereinigt. Nach fünfstündigem Trocknen bei 100—105° wurde die schneeweiße, bröckelige Salzmasse zerkleinert und im Trockner über geschmolzenem Kalziumchlorid aufbewahrt.

Die spektroskopische Prüfung der Flammenfärbung im gereinigten LiCl ergab neben der das Li kennzeichnenden  $\alpha$ -Linie bei 670·8  $\mu\mu$  nur ein ganz schwaches Aufblitzen der Natriumdoppellinie, demnach war dieses Präparat praktisch frei von Natrium. Die Prüfung auf Magnesium wurde nach K. Diehl<sup>17</sup> derart vorgenommen, daß wir 1·5 g LiCl in ammoniakalischer Lösung mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und so viel H<sub>2</sub>O versetzten, daß kein Lithiumphosphat ausfiel; die Lösung blieb auch nach 24 Stunden vollständig klar, ein Zeichen, daß kein Mg anwesend sein konnte. Desgleichen fiel die empfindliche Reaktion mit Chinalizerin negativ aus<sup>18</sup>.

Die Überprüfung der Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises von Lithium (Flammenspektrum) ergab:

Li Cl	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
0·001 g je Liter	0·0025 g je Liter	sicher nachweisbar
0·0005 g „ „	0·001 g „ „	unsicher nachweisbar.

Aus diesem gereinigten Lithiumchlorid wurden Lösungen hergestellt und ihr Gehalt auf gravimetrischem Wege als Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt, wobei nach der von L. W. Winkler<sup>19</sup> gegebenen Vorschrift vorgegangen wurde. Man kann Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unbedenklich bis zur dunklen Rotglut erhitzen, ohne daß die Gefahr einer Verflüchtigung dieses Salzes besteht; das zuweilen empfohlene Abrauchen mit Ammoniumkarbonat ist überflüssig, da etwa gebildetes LiHSO<sub>4</sub> bei dunkler Rotglut sicher in Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerfällt.

Die übrigen für diese Untersuchung verwendeten Salze, wie Magnesiumchlorid, Kalziumchlorid, Bariumchlorid, Strontiumchlorid, waren durchwegs reine Präparate.

Vor Beginn der Arbeit wurde der Gewichtssatz nach Kohlrusch überprüft, die Vollpipetten nach Ostwald-Luther mit dem überprüften Gewichtssatz geeicht und sämtliche Analysen entweder in Platinschalen oder in ausgedämpften Jenaer Gefäßen ausgeführt.

### III. Die Überprüfung der bekannten Trennungsmethoden und die Verbesserung der Isobutylalkoholmethode.

#### A. Die Trennung des Lithiums von den Alkalimetallen.

Bevor auf die einzelnen Methoden eingegangen wird, sei auf zwei Fehlerquellen aufmerksam gemacht, die häufig die Ursache des Mißlingens der quantitativen Trennung des Lithiums

<sup>17</sup> K. Diehl, Ann. 121, 96 (1862). <sup>18</sup> Hahn, Wolf und Jäger, B. 57, 1394 (1924).  
<sup>19</sup> L. W. Winkler, Z. f. anal. Ch. 52, 630 (1913).

bilden. Man hat mit der Hygroskopizität des trockenen LiCl zu rechnen, das selbst bei kurzer Berührung mit Luft sehr rasch Wasser anzieht, anderseits ziehen auch die wasserfreien organischen Lösungsmittel Feuchtigkeit an und bei Gegenwart von Wasser geht dann mehr NaCl oder KCl in Lösung. Man hat also das zerkleinerte Salzgemenge gut vorzutrocknen (120—150°) und am besten über Schwefelsäure aufzubewahren; bringt man es an die Luft, so ist es sofort mit der wasserfreien organischen Flüssigkeit zu übergießen, das Gefäß zu schließen und mit einem Schutzrohr, das mit wasserfreiem CaCl<sub>2</sub> beschickt ist, zu versehen. Der Einwand, daß sich beim Trocknen der Alkalichloride bei höherer Temperatur etwas LiOH bildet, ist von Winkler<sup>20</sup> widerlegt worden, der sogar LiCl bei 180° trocknete und seinen unveränderten Chlorgehalt feststellte, eine Erfahrung, die auch wir bestätigen können.

Eine andere Verlustmöglichkeit, auf die im Schrifttum unseres Wissens nach nirgends verwiesen wird, ergibt sich durch das Arbeiten mit gewissen organischen Flüssigkeiten, also solchen von kleinen Oberflächenspannungen. Es können beim Übergießen einer derartigen Flüssigkeit oder beim Abgießen der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit oder beim Filtrieren, trotz Anlegen des Glasstabes an die Gefäßwand, durch Haftenbleiben eines oder mehrerer Tropfen der organischen Flüssigkeit an dieser Wand Verluste entstehen; dabei bleiben die in dieser Flüssigkeit gelöst gewesenen Stoffe an der Glaswand hängen und lassen sich durch einen mit der Flüssigkeit befeuchteten Gummiwischer nicht entfernen, sondern werden dadurch nur „verschmiert“. Diese Erscheinung des „Ablaufens“ läßt sich nur dann verhindern, wenn man auf die manuelle Filtration ganz verzichtet und sie durch eine passende Heberanordnung für mechanisches Dekantieren oder Filtrieren ersetzt, wie dies weiter unten gezeigt werden wird. Dieser Weg ist jedoch nicht gangbar, wenn Gemische von Flüssigkeiten mit verschiedenen Siedepunkten vorliegen, da dann durch das notwendige schwache Saugen unerwünschte Veränderungen in der Zusammensetzung dieses Lösungsmittels erfolgen würden.

### 1. Methode durch Ausziehen von Lithiumchlorid mit konzentrierter Salzsäure<sup>21</sup>.

Das Gemenge der trockenen Alkalichloride wird auf dem Wasserbade mit der vierfachen Menge konzentrierter HCl zwei Stunden unter Ersatz der Säure erhitzt, abkühlen gelassen, die Lösung durch Glaswolle abgossen und dieser Vorgang noch zweimal wiederholt. Dann wird das Salzgemisch mit konzentrierter HCl auf das Filter gebracht und so lange mit konzentrierter HCl gewaschen, bis in der Waschlösung spektroskopisch kein Lithium mehr nachweisbar ist. Da das Filtrat immer noch etwas KCl und NaCl enthält, so wird es in der Platinschale weitgehend eingengt, dann die dreifache Menge konzentrierte HCl zugesetzt, vom aus-

<sup>20</sup> L. W. Winkler, a. a. O. <sup>21</sup> W. F. Gintl, a. a. O.

gefallenen KCl und NaCl durch das Glaswollfilter filtriert und mit HCl lithiumfrei gewaschen. Da nach Gintl im Filtrat immer noch eine geringe Menge von KCl und NaCl vorhanden ist, so schlägt er vor, nunmehr die Trennung des Lithiums von den beiden anderen Alkalimetallen mit Ätheralkohol vorzunehmen.

Bei der Überprüfung wurde statt des Glaswollfilters ein Jenaer Glasfiltertiegel 3/5—7 verwendet, die HCl hatte die Dichte 1·19.

Die Lösung der drei Salze wurde genau nach der Gintlschen Vorschrift behandelt und der Rückstand, ohne daß wir saugten, aufs Filter gebracht. Dabei zeigte sich, daß die Menge der Salzmasse am Filter nach jeder Dekantation geringer wurde und gleichzeitig nahm die Trübung des ursprünglich klaren Filtrates zu. Offenbar ist die Ursache dieser Erscheinung in der Bildung der auf dem Wasserbade verdünnter werdenden HCl (zu jener vom konstanten Siedepunkte) zu suchen, wodurch sich die größere Löslichkeit von KCl und NaCl ergibt. Die Versuche wurden noch mehrmals mit verschiedenen Mengen der drei Salze wiederholt, wobei sich derselbe Mangel zeigte. Aus diesem Grunde muß die Methode von Gintls als unbrauchbar bezeichnet werden.

Die Methode von Thomson<sup>22</sup>, der mit NaCl gesättigte HCl anwendet, kann für eine Trennung von Natrium deshalb nicht in Betracht kommen und wurde nicht überprüft.

## 2. Durch Fällung des Natriums mit Kieselfluorwasserstoffsäure<sup>23</sup>.

Da bezüglich der quantitativen Fällung des Natriums durch  $H_2SiF_6$  Zweifel bestanden, so wurde zuerst genau nach der Vorschrift von Reichard Natriumion allein gefällt. Es wurde eine gemessene Menge von NaCl-Lösung zur Trockne eingedampft, mit  $H_2SiF_6$  (Merek,  $D = 1·157$ ) im Überschuß versetzt, der ausgefallene Niederschlag nach einer halben Stunde filtriert und mit kaltem  $H_2O$  gewaschen. Das trockene Filter wurde nach Entfernung des Niederschlages verascht, alles mit  $H_2SO_4$  abgeraucht und das  $Na_2SO_4$  gewogen.

Angewendet: NaCl 0·2046, 0·1637.

Berechnet:  $Na_2SO_4$  0·2486, 0·1989.

Gefunden:  $Na_2SO_4$  0·0010, 0·0059.

Die Ergebnisse fielen so aus, wie zu erwarten war, es ist nur erstaunlich, daß solche ganz unbrauchbare „Methoden“ vorgeschlagen werden können.

## 3. Mit wasserfreiem Pyridin nach E. Murmann<sup>24</sup> und mit wasserhaltigem Pyridin nach Kahlenberg und Krauskopf<sup>25</sup>.

Da die beiden Arbeitsvorschriften sich im Wesen decken, jene von Kahlenberg und Krauskopf aber ausführlicher gehalten ist, so

<sup>22</sup> Thomson, a. a. O. <sup>23</sup> Reichard, a. a. O. <sup>24</sup> E. Murmann, a. a. O.  
<sup>25</sup> Kahlenberg und Krauskopf, a. a. O.

wurde letzterer der Vorzug gegeben; ersterer Verfasser zieht LiCl mit wasserfreiem, letztere ziehen mit käuflichem Pyridin aus. Es werden die trockenen Chloride mit 25 cm<sup>3</sup> Pyridin bei Siedetemperatur unter Rühren einige Minuten lang erhitzt, wobei größere Stücke mit dem Glasstab zerdrückt werden. Die klare Flüssigkeit wird durch ein kleines Filter abgeseigt und der Rückstand noch zwei- bis dreimal mit je 5 cm<sup>3</sup> heißem Pyridin gewaschen, dann unter Zusatz eines Tropfens HCl gelöst, zur Trockne verdampft und die Pyridinbehandlung ein- bis zweimal wiederholt. Aus den vereinigten Lösungen destilliert man das Pyridin ab, löst den Salzurückstand in verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, filtriert von etwa vorhandenen organischen Stoffen und bestimmt das Lithium als Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die unlöslichen Chloride werden in H<sub>2</sub>O gelöst und wie immer bestimmt.

Zunächst wurde nach dieser Vorschrift mit käuflichem Pyridin, Merck, gearbeitet. Die Pyridin enthaltenden Filtrate wurden aus einem kleinen Fraktionierkolben von der Hauptmenge Pyridin befreit. Da nur kleine Mengen LiCl verwendet wurden, so wurde mit je 10 cm<sup>3</sup> Pyridin ausgezogen.

Es wurden folgende Werte gefunden:

a) Bei zweimaliger Extraktion.

Angewendet: LiCl 0-0737, KCl 0-0856, NaCl 0-0818.

Berechnet: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0956, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-1000, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0994, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-1994.

Gefunden: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0917, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-2045.

b) Bei dreimaliger Extraktion.

Angewendet: LiCl 0-0369, KCl 0-0856, NaCl 0-0818.

Berechnet: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0478, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-1994.

Gefunden: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0455, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-2013.

Die folgenden Versuche wurden mit entwässertem Pyridin durchgeführt. Es wurde hiezu käufliches Pyridin 6 Tage über BaO stehen gelassen, nach dieser Zeit von diesem abgeseigt und über frischem BaO vorsichtig destilliert, wobei die zwischen 114·5 und 115·5° übergehende Fraktion Verwendung fand.

Es wurden bei dreimaliger Extraktion folgende Werte gefunden:

Angewendet: LiCl 0-0369, KCl 0-0428.

Berechnet: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0478, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-500.

Gefunden: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0439, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0492.

Angewendet: LiCl 0-0737, KCl 0-1711.

Berechnet: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0956, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-2000.

Gefunden: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0935, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-1998.

Angewendet: LiCl 0-1474, NaCl 0-2046.

Berechnet: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-1911, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-2486.

Gefunden: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-1907, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-2482.

Angewendet: LiCl 0-0369, NaCl 0-1637.

Berechnet: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0478, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-1989.

Gefunden: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0465, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-1979.

Angewendet: LiCl 0-0369, KCl 0-0856, NaCl 0-1637.

Berechnet: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0478, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-2989.

Gefunden: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-0458, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0-2981.

Die gefundenen Werte für Lithium sind alle zu niedrig und es konnte in den Sulfaten der beiden anderen Alkalimetalle stets Lithium spektroskopisch nachgewiesen werden. Es wird

also das  $\text{LiCl}$  nicht vollkommen ausgezogen und außerdem tritt bei dem oftmaligen Abgießen ein Verlust durch das unvermeidliche Ablaufen der Pyridinlösung an der Gefäßwand auf. Versuche, diese Fehlerquelle durch das mechanische Filtrieren zu beheben, wie es bei der von uns verbesserten Isobutylmethode nach L. W. Winkler durchgeführt wurde, scheiterten an den Siedeverzügen beim Abdestillieren des Pyridins, die sich infolge der vorangegangenen Evakuierung besonders störend bemerkbar machten. Man könnte wohl durch Einleiten von trockener Luft diesen Fehler beheben, was aber immerhin unständlich wäre, und da das Lithiumchlorid nach unseren Erfahrungen doch nicht vollkommen von den anderen Alkalichloriden nach dieser Methode zu trennen ist, so sehen wir von einer Fortsetzung dieser Versuche ab.

#### 4. Verbesserung der Methode von L. W. Winkler mit Isobutylalkohol.

Da der Isobutylalkohol neben  $\text{LiCl}$  doch etwas  $\text{KCl}$  oder  $\text{NaCl}$  löst, so gibt hiefür Winkler eine Korrektur an; nach ihm müssen für je  $10 \text{ cm}^3$  Isobutylalkohol  $0.5 \text{ mg}$  Alkalisulfat, bei den vorgeschriebenen drei Auszügen also  $1.5 \text{ mg}$  zur Auswaage an  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  zugezählt und von jener des  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  abgezogen werden. Es ist uns gelungen, durch Verfeinerung der Arbeitsweise diese Korrektur noch zu verringern, u. zw. beträgt sie für drei Extraktionen mit je  $10 \text{ cm}^3$  Isobutylalkohol  $\pm 0.5 \text{ mg}$  Alkalisulfat. Voraussetzung hiefür ist unbedingte Wasserfreiheit des Isobutylalkohols und Vermeiden des „Ablaufens“ der organischen Flüssigkeit durch Verwendung eines Heberrohres bei mechanischer Filtration.

Das Trocknen des Isobutylalkohols geschah zuerst nach der Angabe von Winkler. Hiezu wird  $1 \text{ l}$  käuflicher Isobutylalkohol mit etwa  $1 \text{ g}$   $\text{KOH}$  verrieben und die Flüssigkeit am nächsten Tag fraktioniert, wobei nur die bei  $107$  bis  $108^\circ$  übergehende Fraktion verwendet wird, die über geschmolzenem  $\text{CaCl}_2$  aufbewahrt wird.

Noch bessere Erfahrungen machten wir, als wir den käuflichen Isobutylalkohol mit einem größeren Überschuß von  $\text{BaO}$  drei Stunden am Rückflußkühler kochten und dann fraktionierten ( $107$  bis  $108^\circ$ ). Das Destillat wurde in einem mit frischem  $\text{BaO}$  beschickten und mit  $\text{CaCl}_2$ -Rohr versehenen Kolben aufgefangen und nach achttägigem Stehen das Kochen am Rückflußkühler und das Destillieren mit neuem  $\text{BaO}$  wiederholt. Dabei bleibt das  $\text{BaO}$  das zweite Mal im Kolben in Stückform fast vollkommen erhalten.

Die Prüfung auf Wasserfreiheit wird nach L. Szebellédy<sup>26</sup> so vorgenommen, daß zwei Tropfen des zu untersuchenden Alkohols mit  $5 \text{ cm}^3$  wassergesättigtem Paraffinöl geschüttelt werden. Bei einem Wassergehalt von  $0.10\%$  entsteht dann sofort eine milchige Trübung, bei einem solchen von  $0.01\%$  noch deutlich sichtbare Opaleszenz.

<sup>26</sup> L. Szebellédy, Z. f. anal. Ch. 70, 46 (1927).

Der von uns verwendete getrocknete Isobutylalkohol zeigte bei dieser Probe keine Opaleszenz, war also sicher wasserfrei.

Die mechanische Filtration verfolgt den Zweck, das Abfließen der Flüssigkeit an der Schalenwand vollkommen zu verhindern, wobei wir uns in Anlehnung einer von J. M. Stritar<sup>27</sup> geschaffenen einfachen Filtriervorrichtung bedienten (siehe Abb.).

Eine Jenaer Glasfilternutsche 3 G 3/<7 (für feinkörnige Niederschläge) *G* wird mit einem 15 cm langen Abflußrohr versehen, das im oberen Teile eine Verengung *V* auf 1–1.5 mm besitzt, wodurch die Fallgeschwindigkeit der ablaufenden Flüssigkeit gehemmt und damit ein Verspritzen vermieden wird. Andererseits wird das Hinaufkriechen des alkoholischen Filtrates an der Tiegelwand dadurch verhindert, daß man das schräg abgeschnittene Ende des Abflußrohres etwas ausbiegt, wodurch eine fast punktförmige Berührung der Gefäßwand erzielt wird. Die Nutsche ist im Oberteil eines Schrötterschen Exsikkators in einem Glasstutzen mit seitlichem Ansatz *B*, der zum Saugen dient, befestigt, die obere Öffnung der Nutsche wird durch einen durchbohrten Stopfen geschlossen, der das 2 mm weite Heberrohr *H* trägt, dessen unteres Ende schräg abgeschnitten wird und ungefähr 1–1.5 cm vom Boden der Nutsche entfernt ist. Der Aufsatz ruht auf einer rauhen Glasplatte *P*, und um ein Abscheuern des Platintiegels zu verhindern, wird unter diesen ein Filterscheibchen gelegt.

#### a) Überprüfung der Methode nach Winkler.

Von einer Wiedergabe der Originalvorschrift kann abgesehen werden, da sie mit einigen von uns vorgeschlagenen Änderungen ohnehin weiter unten mit allen notwendigen Einzelheiten gebracht wird. Es sei besonders hervorgehoben, daß wir uns bei der Durchführung nachstehender Versuche genau an die Arbeitsweise Winklers hielten, nur verwendeten wir hiezu den über BaO (siehe oben) getrockneten Isobutylalkohol.

Zur Überprüfung der von Winkler angegebenen Korrektur der Löslichkeit von Kalium- und Natriumsulfat in je 10 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohol wurden gemessene Mengen von gestellten Lösungen von KCl und NaCl in einer 50 cm<sup>3</sup> fassenden Jenaer Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand eine Stunde bei 120° gehalten und erkalten gelassen. Das Salzgemenge wurde nun mittels eines kleinen Glaspistills mit 10 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohol zerrieben, durch ein Papierfilter in einen gewogenen Platintiegel filtriert und schließlich als Alkalisulfat oder als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewogen. Je 10 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohol enthielten:

0.4 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.4 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.3 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Diese Werte für die Korrektur der Löslichkeit der Alkalisulfate waren gegenüber Winkler, der 0.5 mg je 10 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohol angibt, etwas niedriger. Wir führen dies auf die bessere Entwässerung des Alkohols zurück.

<sup>27</sup> J. M. Stritar, Z. f. anal. Ch. 42, 582 (1903).

Im folgenden wurde LiCl allein dreimal mit je  $10\text{ cm}^3$  Isobutylalkohol nach Vorschrift ausgezogen und die erhaltenen Lösungen durch ein  $7\text{-cm}$ -Papierfilter filtriert. Winkler schreibt ein  $4\text{-cm}$ -Filter vor, da jedoch durch das oftmalige Aufgießen größere Verluste durch das Abfließen der isobutylalkoholischen Lösung entstehen, so wendeten wir das etwas größere Filter an. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß LiCl durch Adsorption am Filter zurückgehalten wurde, desgleichen war es unmöglich, die letzten Mengen desselben aus der Schale quantitativ aufs Filter zu bringen.

Angewendet: LiCl 0-0369.

Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0478.

Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0465, davon Filter- und Schalenrückstand  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0018.

Angewendet: LiCl 0-0737.

Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0955.

Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0937, davon Filter- und Schalenrückstand  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0038.

Angewendet: LiCl 0-1474.

Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1911.

Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1890, davon Filter- und Schalenrückstand  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0067.

Die gefundenen Lithiumwerte sind also alle zu niedrig (um rund 3-5%), die Ursache liegt einerseits in der Adsorption des Lithiumions durch das Papier, andererseits in dem unvermeidlichen Abfließen des lithiumhaltigen Isobutylalkohols entlang den Gefäßwänden, beim neuerlichen Abdampfen auf dem Wasserbad geht dann der an der Außenseite der Glasschale haftende Anteil des LiCl verloren.

Diese Fehlerquellen lassen sich nur dann ausschalten, wenn man statt Papier ein Glassinter verwendet und das Abhebern der Lösung unter Saugen vornimmt.

b) Die verbesserte Isobutylalkoholmethode zur Trennung des Lithiums vom Kalium und Natrium.

Bestimmung der Korrektur für die Löslichkeit von Kalium- und Natriumchlorid in  $10\text{ cm}^3$  Isobutylalkohol bei  $20^\circ$  bei Anwendung der mechanischen Filtration (siehe Fig. 1).

Es wurden, wie oben, bekannte Mengen der Chloride zur Trockne gebracht, 1 Stunde bei  $120^\circ$  gehalten und das erkaltete Salzgemisch kalt oder heiß mit  $10\text{ cm}^3$  absolutem Isobutylalkohol verrieben, dann wurde der Alkohol durch das Glasfilter

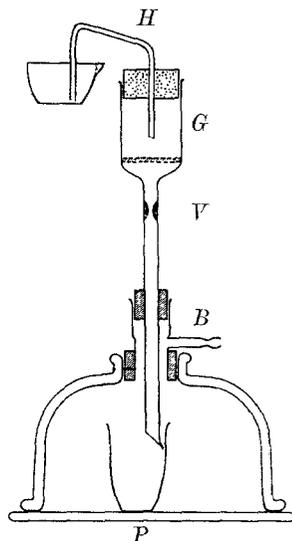


Fig. 1.

in einen gewogenen Platintiegel abgesaugt und der Tiegelinhalt in das Sulfatgemisch übergeführt. Der am Filter verbliebene Rest der Alkalichloride und die in der Schale vorhandene Hauptmenge derselben wurden in einen anderen gewogenen Platintiegel gebracht und auch als Sulfate gewogen.

Der Durchschnittswert für die Löslichkeit von KCl und NaCl bei Zimmertemperatur<sup>28</sup> in 10 cm<sup>3</sup> Isobutyl-

Angewendet	Berechnet	G e f u n d e n	
		In 10 cm <sup>3</sup> Alkohol gelöstes Chlorid als Sulfat gewogen	Gesamtsulfat
0·0856 g KCl	0·1000 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0·4 mg	0·1002 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0·0818 g NaCl	0·0994 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0·1 mg	0·0998 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0·0856 g KCl } 0·0818 „ NaCl }	0·1994 g Sulfate	0·2 mg 0·4 „	0·1996 g Sulfate
0·0856 g KCl } 0·0818 „ NaCl }	0·1994 g Sulfate	0·3 mg 0·3 „ 0·3 „ 0·4 „	0·2000 g Sulfate

alkohol ergibt sich als Mittel aus 8 Bestimmungen, als Sulfat gerechnet, zu:

0·3 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je 10 cm<sup>3</sup>.

### Isobutylalkohol.

Die etwas zu hohen Werte der gefundenen Sulfatmengen rühren, wie wir uns überzeugten, von beigemengtem Glasstaub her, der durch das Zerkleinern der Salze mit dem Glaspistill in der Glasschale entstand. Dieser Fehler zeigt sich besonders dann, wenn viel KCl vorhanden ist, da das Zerkleinern der Salzmasse dann einen verhältnismäßig großen Kraftaufwand erfordert, oder auch bei der dritten Extraktion mit den 10 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohol, weil dann schon die Hauptmenge LiCl entfernt ist, und es dann nicht, wie bei den früheren Auszügen, durch seine Löslichkeit in dem Alkohol das Gefüge der Salzkruste lockern kann.

Bestimmung des Filter- und Schalenrückstandes von Lithiumchlorid allein, bei Anwendung der Jenaer Glasnutsche 3 G 3/ < 7.

Da sich das trockene LiCl glatt in Isobutylalkohol löst, und man nicht mit dem Glaspistill zu drücken hat, so ist die Bildung von Glasstaub hier ausgeschlossen.

Bei dreimaliger Extraktion mit je 10 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohol ergaben sich folgende Werte:

Angewendet	Berechnet	Gefunden Rückstand Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
		Am Filter	In der Schale
LiCl	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
0·0369 g	0·0478 g	0·2 mg	0·2 mg
0·0737 „	0·0956 „	0·0 „	0·4 „
0·1474 „	0·1911 „	0·2 „	0·2 „

<sup>28</sup> Die Löslichkeit in heißem Isobutylalkohol ist praktisch identisch mit jener bei 20°.

Der Gesamtrückstand am Filter und in der Schale beträgt also durchschnittlich bei dreimaliger Extraktion mit je  $10\text{ cm}^3$  Isobutylalkohol  $0.4\text{ mg}$  Lithiumsulfat. Um diesen Betrag wird die Auswage an  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  erhöht<sup>29</sup>.

Wie wir schon festgestellt haben, beträgt die Löslichkeit von KCl und NaCl in  $10\text{ cm}^3$  Isobutylalkohol  $0.3\text{ mg}$ , gerechnet als Alkalisulfat, in  $30\text{ cm}^3$  daher  $0.9\text{ mg}$   $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Davon muß der am Filter und in der Schale nach 3 Extraktionen zurückbleibende Anteil von LiCl, gerechnet als  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , in Abzug gebracht werden:

$$0.9 - 0.4 = \underline{+0.5\text{ mg.}}$$

Es sind demnach bei dreimaliger Extraktion mit je  $10\text{ cm}^3$  absolutem Isobutylalkohol wegen der Löslichkeit von Kalium- und Natriumsulfat  $0.5\text{ mg}$  zur Auswage an  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zuzuzählen.

Unter denselben Bedingungen ergibt sich die Korrektur für die Auswage an  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  wie folgt:  $0.9\text{ mg}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sind im Filtrat gelöst und müssen von der Auswage an  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  abgezogen werden, dagegen muß der am Filter und in der Schale verbliebene Anteil an LiCl, gerechnet als  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , zur Auswage addiert werden und wir haben:

$$-0.9 + 0.4 = \underline{-0.5\text{ mg.}}$$

Es sind demnach bei dreimaliger Extraktion wegen der Löslichkeit von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Isobutylalkohol  $0.5\text{ mg}$  vom gefundenen Wert für Lithiumsulfat abzuziehen.

Arbeitsvorschrift für die Trennung des Lithiums von Kalium und Natrium nach der Saugmethode.

Diese Vorschrift schließt sich eng an die ausgezeichnete Winklersche Arbeitsweise an, und es sind die wenigen Abänderungen nur durch die Verwendung eines Glas- statt Papierfilters und durch das mechanische Filtrieren bedingt. Der apparative Ausbau und die Verwendung von absolutem Isobutylalkohol bewirken eine Erhöhung der Genauigkeit dieser Trennungsmethode, wie bereits oben auseinandergesetzt wurde.

Arbeitsvorschrift: Das höchstens  $1\text{ g}$  betragende Gemisch der Chloride (frei von Ammoniumsalzen) wird in einer  $50\text{ cm}^3$  fassenden Schale aus Jenaer Glas zuerst auf dem Wasserbade getrocknet und die dann bedeckte Schale samt einem kleinen Glaspistill (hergestellt aus einem unten abgeplatteten Glasstab) eine Stunde im Trockenschrank bei  $120^\circ$

<sup>29</sup> Die Sulfate von Kalium und Natrium waren deshalb ganz schwach lithiumhaltig, was spektroskopisch festgestellt wurde.

gehalten. Dann wird das heiße Gemisch der Salze mit 2  $\text{cm}^3$  Isobutylalkohol<sup>30</sup> angefeuchtet, verrieben und wieder eine Stunde bei 120° getrocknet. Das noch heiße Salzgemisch wird mit 10  $\text{cm}^3$  absolutem Isobutylalkohol versetzt 10 Minuten stehengelassen, dann die Salzkruste möglichst fein zerkleinert und absitzen gelassen. Zuvor wird der Salzniederschlag mit dem Pistill zur Seite geschoben, so daß die eine Bodenhlfte davon ganz frei bleibt, wodurch das Abgießen der Lösung erleichtert wird.

Nun wird die Saugvorrichtung (Abb. Seite 31) bereitgestellt, ein etwa 1—20  $\text{cm}^3$  fassender, gewogener Quarz- oder Porzellantiegel so auf die Glasplatte gestellt, daß die Aufbiegung des Ablaufrohres die Tiegelfwand 1  $\text{cm}^3$  unter dem oberen Tiegelfrand berührt. Die auf einem Stativ etwa geneigte Schale wird so eingestellt, daß das Heberrohr den salzfreien Teil des Bodens berührt. Es wird hierauf schwach gesaugt, bis die Heberwirkung einsetzt, und dann der entstandene Unterdruck sofort wieder aufgehoben. Nach dem Abhebern der isobutylalkoholischen Lösung, wobei nur sehr wenig Niederschlag aufs Filter gelangt, wird die Schale vom Stativ genommen, der Schaleninhalt in wenig heißem Wasser unter Zusatz eines Tropfens HCl gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Die am Filter befindliche isobutylalkoholische Lösung wird vllstndig abgesaugt und der im Filtrat im Quarztiegel befindliche Alkohol auf dem Wasserbad verflüchtigt.

Das Ausziehen der Salzmasse mit je 10  $\text{cm}^3$  Isobutylalkohol wird noch zweimal wie oben, ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß nun der Schaleninhalt nach einstündigem Trocknen bei 120° sofort mit 10  $\text{cm}^3$  Isobutylalkohol versetzt wird. Nach der dritten Extraktion trachtet man, den Niederschlag möglichst vllstndig aufs Filter zu bekommen, um ihn so vom lithiumhaltigen Isobutylalkohol womöglich ganz zu befreien. Beim Absaugen des Niederschlages wird ein Verstopfen des engen Heberrohres dadurch vermieden, daß man durch schrittweises Abtasten der Bodenschichte mit dem Heberrohr immer nur kleine Anteile des fein zerriebenen Salzes auf einmal aufs Filter bringt.

Die Bestimmung des Lithiums als  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  erfolgt dann so, daß man nach Abdampfen des Isobutylalkohols mit 1—2 g eines Gemisches aus 3 Gewichtsteilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1 Gewichtsteil  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zweimal im Tiegelluftbade abraucht<sup>31</sup>, schließlich auf schwache Rotglut erhitzt (Gewichtskonstanz) und als  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  wgt. Von der gefundenen Lithiumsulfatmenge sind wegen der Löslichkeit der anderen Alkalisulfate 0.5  $\text{mg}$  abzuziehen.

Zur Bestimmung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird die noch am Pistill haftende Salzkruste mit heißem Wasser abgespült und der Schaleninhalt auf dem Wasserbade fast ganz eingedampft. Um den durch das Reiben mit dem Pistill entstandenen Glasstaub zu entfernen, wird der Salzurückstand in heißem Wasser gelöst, unter das Heberrohr gebracht und genau so in einem Quarz- oder Porzellantiegel abgesaugt wie die isobutylalkoholische Lösung. Nach dem mehrmaligen Nachwaschen mit wenig heißem Wasser wird das Filter trocken gesaugt, wobei etwa vorhandener Glasstaub als feiner schwach grau gefrbter Überzug am Filter verbleibt. Der Inhalt des Quarztiegels wird auf dem Wasserbad ganz eingetrocknet und mit dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gemisch zweimal abgeraucht.

Nach dem Erhitzen auf Rotglut und darauffolgendem Abrauchen mit einem Kristall von Ammoniumkarbonat werden  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

<sup>30</sup> Dieser braucht zunchst nicht wasserfrei zu sein.

<sup>31</sup> L. Moser und W. Maxymowicz, Ber. 60, 646 (1927).

gewogen, wobei wegen ihrer Löslichkeit in Isobutylalkohol der Betrag von 0.5 mg zuzuschlagen ist.

Es sei noch darauf verwiesen, daß man die Alkalisulfate sehr einfach in die Chloride dadurch verwandeln kann, daß man sie mit 1—2 g eines Gemisches aus 4 Gewichtsteilen  $\text{NH}_4\text{Br}$  und 1 Gewichtsteil  $\text{NH}_4\text{J}$  zweidreimal im Tiegelluftbade abraucht<sup>32</sup>. Der Rückstand wird durch Eindampfen mit Chlorwasser und  $\text{HCl}$  in Chlorid verwandelt.

#### Analysenergebnisse<sup>33</sup>.

Angewendet:  $\text{LiCl}$  0.0395,  $\text{KCl}$  0.0809,  $\text{NaCl}$  0.0384.  
Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0512,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1411.  
Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0512,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1411.

Angewendet:  $\text{LiCl}$  0.0395,  $\text{KCl}$  0.0404,  $\text{NaCl}$  0.1536.  
Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0512,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2338.  
Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0508,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2337.

Angewendet:  $\text{LiCl}$  0.0395,  $\text{KCl}$  0.0809,  $\text{NaCl}$  0.1536.  
Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0512,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2811.  
Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0510,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2809.

Angewendet:  $\text{LiCl}$  0.0197,  $\text{KCl}$  0.1617,  $\text{NaCl}$  0.0768.  
Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0256,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2823.  
Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0257,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2822.

Angewendet:  $\text{LiCl}$  0.0197,  $\text{KCl}$  0.0809,  $\text{NaCl}$  0.1536.  
Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0256,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2811.  
Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0258,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2807.

Angewendet:  $\text{LiCl}$  0.0197,  $\text{KCl}$  0.1637,  $\text{NaCl}$  0.1536.  
Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0256,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.3756.  
Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0257,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.3751.

Aus den angeführten Analysenzahlen ist zu ersehen, daß die von uns verbesserte Methode nach L. W. Winkler eine einwandfreie quantitative Trennung des Lithiums von Kalium und Natrium ergibt.

#### 5. Durch Behandlung der Perchlorate der Alkalimetalle mit *n*-Butylalkohol und Äthylazetat nach G. F. Smith und J. F. Ross<sup>34</sup>.

Die Methode beruht im Wesen darauf, daß Lithium- und Natriumperchlorat in einem Gemisch von gleichen Raumteilen *n*-Butylalkohol und Äthylazetat löslich sind, Kaliumperchlorat dagegen unlöslich ist. Die beiden ersteren werden durch ihr verschiedenes Verhalten gegen mit  $\text{HCl}$  gesättigtem *n*-Butylalkohol

<sup>32</sup> Moser und Marian, Ber. 59, 1335 (1926).

<sup>33</sup> In der Dissertation von K. Schutt sind noch eine Anzahl solcher Analysen mit gutem Erfolge durchgeführt worden.

<sup>34</sup> S. F. Smith und J. F. Ross, J. Am. Chem. Soc. 47, 1020 (1925).

getrennt: Natriumperchlorat wird durch HCl in in Butylalkohol unlösliches Natriumchlorid übergeführt, während Lithiumchlorid unverändert im Butylalkohol gelöst bleibt.

250  $cm^3$  käuflicher *n*-Butylalkohol wurde nach Angabe der Verfasser zur Entfernung des Wassers zwei Stunden mit 10 g Kalziumspänen am Rückflußkühler gekocht und dann destilliert, wobei die bei 116.5 bis 117° übergehende Hauptmenge des Alkohols für die Analyse Verwendung fand.

Eine 20%ige Lösung von HCl in Butylalkohol wurde durch Einleiten von trockenem HCl in Butylalkohol bis zur Gewichtszunahme von 20% hergestellt und daraus durch Verdünnen mit Butylalkohol eine solche von 7% HCl erhalten.

Das Äthylazetat wenden die Verfasser ohne weitere Prüfung an.

Von einer Wiedergabe der umständlichen Arbeitsvorschrift wird abgesehen, da sie im Original und auch im Chemischen Centralblatt eingesehen werden kann.

Die Überprüfung wurde an einem Gemisch von Lithium- und Natriumchlorid vorgenommen. Die Lösung beider Salze wird unter Zusatz von 1  $cm^3$   $HClO_4$  (70%ig) in einem Pyrexbecherglas am Sandbad zur Trockne gebracht, wobei die an der Becherwand befindliche Perchlorsäure mit der Fächelflamme entfernt wird. Nach dem Abkühlen wurden neuerdings 2  $cm^3$   $HClO_4$  zugefügt und abermals zur Trockne gebracht.

Der erkaltete Rückstand wurde in 20  $cm^3$  absolutem *n*-Butylalkohol unter Erwärmen gelöst und zur Zersetzung des  $NaClO_4$  unter Rühren 8  $cm^3$  der 20%igen Lösung von HCl in *n*-Butylalkohol zugegeben, wobei der Zusatz der ersten Anteile tropfenweise geschah. Das ausgefallene NaCl wurde nach dem Erkalten durch einen gewogenen Porzellanfiltertiegel (die Verfasser schreiben einen Monroetiegel vor) und mit einer 7%igen Lösung von HCl in *n*-Butylalkohol bis zum Verschwinden der Li-Reaktion gewaschen. Der Tiegel mit dem Niederschlag wurde in einen Schutztiegel gestellt, dieser auf volle Rotglut erhitzt und schließlich das NaCl gewogen. Dann wird das NaCl in  $H_2O$  gelöst, der stets hinterbleibende kohlige Rückstand durch eine Stunde bei 110° getrocknet, gewogen und von der früheren Auswage abgezogen, wodurch man die richtige Menge NaCl erhalten soll.

Zur Bestimmung des Lithiums wurden die Filtrate samt der Waschflüssigkeit mit  $\frac{1}{3}$  Volumen  $H_2O$  verdünnt und genau nach den Angaben der Verfasser zuerst im Wasserbade, dann am Drahtnetz bis zum Entstehen von Perchlorsäuredämpfen erhitzt, wodurch Oxydation der Reste der organischen Substanz erfolgt. Nach dem vollständigen Verschwinden der Braunfärbung wurden 0.5  $cm^3$   $H_2SO_4$  zugesetzt, das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt und die Perchlorsäure mit kleiner Flamme über dem Drahtnetz abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird das  $Li_2SO_4$  in 10  $cm^3$   $H_2O$  gelöst, die Lösung in einen gewogenen Tiegel gespült und mit allen Vorsichtsmaßregeln schließlich das  $Li_2SO_4$  gewogen.

Angewendet: LiCl 0-0790, NaCl 0-0768.  
 Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1024.  
 Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0972, NaCl 0-0643.

Angewendet: LiCl 0-0395, NaCl 0-1536.  
 Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0512.  
 Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0482, NaCl 0-1454.

Angewendet: LiCl 0-0395, NaCl 0-1920.  
 Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0512.  
 Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0471, 0-0489; NaCl 0-1863, 0-1876.

Die Trennung des Lithiums vom Natrium ist nach dieser Methode unvollkommen; sämtliche Natriumchloridniederschläge erwiesen sich im Spektroskop als deutlich lithiumhaltig. Außerdem bereitet das Hinüberschaffen des NaCl in den Porzellanfiltrertiegel Schwierigkeiten, da dieses wie eine elastische Haut trotz Ausspritzen mit der 7%igen HCl in Butylalkohol am Boden und an der Wand des Becherglases haftet. Auch sind Dekantationsverluste durch Abfließen der butylalkoholischen Lösungen kaum zu vermeiden und die Verwendung der Hebevorrichtung ist unmöglich, da durch das Saugen Veränderungen der Flüssigkeitsgemische hervorgerufen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß wir mit dieser neuen Methode keine guten Erfahrungen gemacht haben.

## B. Die Trennung des Lithiums vom Magnesium.

### 1. Durch Überführung von Magnesiumchlorid in Magnesiumoxyd mit gelbem Quecksilberoxyd nach Berzelius<sup>35</sup>.

Es wird das Gemisch von Magnesiumchlorid und der Alkalichloride mit gelbem Quecksilberoxyd<sup>36</sup> zur Trockne verdampft, das gebildete  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  von den unverändert gebliebenen Alkalichloriden filtriert und als MgO gewogen. O. Kallauner<sup>37</sup> hat später gezeigt, daß man selbst bei zweimaligem Abdampfen mit HgO kein chlorionfreies MgO erhalten könne.

Wir stellten uns gelbes HgO durch Fällung mit NaOH in der Kälte nach Volhard her; eine zweimalige Rückstandsbestimmung ergab in 5 g HgO 0.2 mg Asche, es war also praktisch frei von Alkali.

Zuerst wurden die Angaben von Kallauner bestätigt, es gelang durch zweimaliges Abrauchen mit je 1 g HgO nicht, chlorionfreies MgO zu erhalten.

<sup>35</sup> Berzelius, a. a. O.

<sup>36</sup> J. Volhard, Ann. 198, 331 (1879).

<sup>37</sup> O. Kallauner, Ch. Ztg. 33, 1163 (1911).

Angewendet:  $\text{MgCl}_2$  0-0767.

Berechnet:  $\text{MgO}$  0-0325.

Gefunden:  $\text{MgO}$  0-0334, 0-0337, 0-0335.

Die nächsten Versuche sollten zeigen, ob es möglich war, Magnesiumsulfat auf diesem Wege in  $\text{MgO}$  überzuführen.

Es wurde zuerst trockenes  $\text{MgCl}_2$  durch zweimaliges Abrauchen mit einem Gemisch aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (1 : 3) in  $\text{MgSO}_4$  verwandelt, dann wurde dieses vor dem Gebläse geglüht und hierauf zweimal mit  $\text{HgO}$  abgeraucht.

Angewendet:  $\text{MgCl}_2$  0-0767.

Berechnet:  $\text{MgO}$  0-0325.

Gefunden:  $\text{MgO}$  0-0935, 0-0896, 0-0836, 0-0821, 0-0811, 0-0703.

Hier liegt das Gleichgewicht noch mehr auf der Seite des  $\text{MgSO}_4$ , alle Rückstände enthielten viel  $\text{SO}_4^{--}$ -Ion.

Nun wurde untersucht, ob sich vielleicht  $\text{MgBr}_2$  oder  $\text{MgJ}_2$  leichter vollkommen in  $\text{MgO}$  überführen lassen.

Es wurde eine gemessene Menge  $\text{MgCl}$ -Lösung eingetrocknet, 2 g Ammoniumhalogenid ( $\text{NH}_4\text{Br}$  oder  $\text{NH}_4\text{J}$ ) zugefügt, im Tiegeluftbad abgeraucht, dann zweimal mit gelbem  $\text{HgO}$  abgedampft und zuletzt vor dem Gebläse geglüht.

Sämtliche Glührückstände erwiesen sich wieder als stark halogenhaltig. Es ist also bei diesem Wege auf keine Art möglich, eine vollständige Trennung des Lithiums vom Magnesium zu bewirken. Es scheint dabei zur Bildung eines Gleichgewichtes  $\text{MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{MgO}$  zu kommen, das innerhalb der Versuchsgrenzen von großer Stabilität ist.

## 2. Mit alkoholischer Ammoniumkarbonatlösung.

Nachdem Gooch und Eddy<sup>38</sup> gezeigt hatten, daß man Magnesium von den Alkalimetallen mittels alkoholischer Ammoniumkarbonatlösung trennen könne, versuchte J. Gray-Dinwiddie<sup>39</sup> diese Methode für die Trennung des Lithiums vom Magnesium zu erweitern. Da dieser Weg zur Trennung des Lithiums vom Magnesium häufig beschritten und auch in Lehrbüchern<sup>40</sup> empfohlen wird, die Erfahrungen des einen von uns mit dieser Methode aber keine günstigen waren, so befaßten wir uns eingehend mit ihrer Überprüfung.

<sup>38</sup> Gooch und Eddy, a. a. O.

<sup>39</sup> J. Gray-Dinwiddie, a. a. O.

<sup>40</sup> F. P. Treadwell, Lehrbuch II. 1917, S. 61.

## a) Herstellung des Fällungsmittels.

250 g rückstandsfreies käufliches Ammoniumkarbonat zur Analyse wurden in 770 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O kalt gelöst, 180 cm<sup>3</sup> Ammoniak ( $D = 0.910$ ) und 930 cm<sup>3</sup> 97%iger Alkohol zugefügt, das Ganze mehrere Stunden unter Umschütteln stehen gelassen, dann filtriert und diese Lösung als Reagens in einer ausgedämpften Flasche aus Jenaer Glas aufbewahrt.

b) Fällung von Mg<sup>++</sup>-Ion durch diese Lösung.

Wir wollten uns zuerst überzeugen, ob die Fällung des Magnesiums durch die alkoholische Ammoniumkarbonatlösung auch wirklich eine quantitative ist.

Hiezu wurden gemessene Mengen MgCl<sub>2</sub>-Lösung mit 1 bis 3 cm<sup>3</sup> 97%igem Alkohol mehr, als dem Volumen der Lösung entsprach, versetzt, dann 50 cm<sup>3</sup> Reagens zugefügt und erst am nächsten Tag durch Papier filtriert, wobei die an der Gefäßwand fest haftenden Kriställchen mit einer Gummifahne sorgfältig entfernt wurden. Das erhaltene kristallinische MgCO<sub>3</sub> · (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O wurde nach dem Trocknen im Platintiegel zu MgO geglüht und dieses gewogen.

Angew.:	MgCl <sub>2</sub> 0.1535.	Ber.:	MgO 0.0650.	Gef.:	MgO 0.0650.
„	MgCl <sub>2</sub> 0.0767.	„	MgO 0.0325.	„	MgO 0.0330.
„	MgCl <sub>2</sub> 0.0767.	„	MgSO <sub>4</sub> 0.0970.	„	MgSO <sub>4</sub> 0.1033.
„	MgCl <sub>2</sub> 0.1406.	„	MgO 0.0595.	„	MgO 0.0591.
„	MgCl <sub>2</sub> 0.2112.	„	MgO 0.0894.	„	MgO 0.0890.
„	MgCl <sub>2</sub> 0.0954.	„	MgO 0.0404.	„	MgO 0.0401.

Die gefundenen Werte für Magnesiumoxyd entsprechen praktisch den tatsächlichen Gehalten. Trotzdem ließ sich zuweilen im Filtrat noch Magnesium nachweisen.

## c) Die Trennung des Lithiums von Magnesium.

Dabei wurde das Magnesium als MgO und das Lithium als Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt. Da bei einmaliger Fällung des Magnesiums das Magnesiumammoniumkarbonat sich stets stark lithiumhaltig erwies, wurde die doppelte Fällung bevorzugt. Dabei wurde die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit vorsichtig dekantiert, so daß nur ganz geringe Mengen des Niederschlages auf das Filter gelangten. Der im Fällungskolben verbliebene Niederschlag wurde in wenig HCl gelöst, etwas mehr als das gleiche Volumen 97%iger Alkohol zugesetzt und die neuerliche Fällung mit 50 cm<sup>3</sup> Reagens vorgenommen. Am nächsten Tage wurde durch das bereits benützte Filter filtriert, mit der

alkoholischen Ammoniumkarbonatlösung lithiumfrei ausgewaschen und die Bestimmung beider Metalle wie oben vorgenommen.

Angewendet:  $\text{MgCl}_2$  0·0767,  $\text{LiCl}$  0·0790     $\text{MgCl}_2$  0·1535,  $\text{LiCl}$  0·0790

Berechnet:  $\text{MgO}$  0·0325,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0·1024     $\text{MgO}$  0·0650,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0·1024

Gefunden:  $\text{MgO}$  0·0332,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0·1040     $\text{MgO}$  0·0667,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0·1046

Das  $\text{MgO}$  zeigte sich lithiumhaltig, umgekehrt konnte beim Lithiumsulfat immer Magnesium nachgewiesen werden, dadurch erklären sich die zu hohen Werte für Lithium.

Aus unseren Versuchen ergibt sich, daß die Trennung des Lithiums vom Magnesium auch bei doppelter Fällung wegen der Adsorption des Lithiumions durch das Magnesiumammoniumkarbonat unrichtige Werte ergibt.

Es sei noch erwähnt, daß wir auch versuchten, dabei von den Nitraten auszugehen, um die lösende Wirkung des bei der Fällung gebildeten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf das Magnesiumammoniumkarbonat möglichst auszuschalten, jedoch war auch hier der Erfolg kein anderer.

Hervorzuheben wäre noch, daß die Beleganalysen von Dinwiddie mit einer einzigen Ausnahme Werte für  $\text{MgO}$  zeigen, die um 0·3 bis 1·2 *mg* zu hoch sind, was sich dadurch erklärt, daß er den Titer seiner  $\text{MgCl}_2$ -Lösung durch Fällung mit alkoholischer Ammoniumkarbonatlösung ermittelte, und es prägt sich so ungewollt auch bei ihm deutlich das Mitreiben von Lithiumsalz aus.

### 3. Durch Fällung des Magnesiums mit *o*-Oxychinolin.

Die vortreffliche Fällung des Magnesiums als Magnesium-*o*-Oxychinolat nach R. Berg<sup>41</sup> läßt sich, wie dieser Forscher bereits gezeigt hat, auch zur Trennung des Lithiums vom Magnesium verwenden. Der bei 105° getrocknete Niederschlag von  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist Wägungsform und enthält 6·98% Mg.

Nach der Arbeitsvorschrift von Berg wird die ammoniumchloridhaltige Magnesium- und Lithiumsalzlösung ammoniakalisch gemacht (ihr Volumen betrage 80 bis 150 *cm*<sup>3</sup>), auf etwa 70° erhitzt und bei steigender Temperatur bis zum Kochen 2- bis 5%ige alkoholische Oxychinolinlösung so lange zugefügt, bis die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist. Nach Abkühlenlassen auf Zimmertemperatur wird durch einen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 3/<7 filtriert und mit heißem, schwach ammoniakalischem Wasser lithiumfrei gewaschen. Der Niederschlag wird bei 100 bis 105° getrocknet und dann gewogen.

<sup>41</sup> R. Berg, Zeitschr. f. anal. Ch. 71, 23 (1927).

Zur Bestimmung des Lithiums im Filtrat wird die Lösung in der Platinschale zur Trockne gebracht, wobei Oxychinolin mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, dann wird der Rückstand in wenig mit HCl angesäuertem Wasser aufgenommen, die ausgeschiedenen organischen Beimengungen durch ein kleines Papierfilter entfernt und in einen gewogenen Platintiegel filtriert, in dem das Lithium in der bekannten Weise als  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  bestimmt wird.

Angewendet:  $\text{MgCl}_2$  0-0767,  $\text{LiCl}$  0-0790.

Berechnet:  $\text{Mg}$  0-0196,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1024.

Gefunden:  $\text{Mg}$  0-0200, 0-0197,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1021, 0-0123.

Angewendet:  $\text{MgCl}_2$  0-1535,  $\text{LiCl}$  0-0790.

Berechnet:  $\text{Mg}$  0-0392,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1024.

Gefunden:  $\text{Mg}$  0-0392, 0-0393;  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1027, 0-1028.

Angewendet:  $\text{MgCl}_2$  0-1535,  $\text{LiCl}$  0-0395.

Berechnet:  $\text{Mg}$  0-0392,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0512.

Gefunden:  $\text{Mg}$  0-0391, 0-0392,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-0508, 0-0511.

Sämtliche Magnesiumniederschläge wurden nach Auflösen in wenig verdünnter HCl spektroskopisch auf Lithium geprüft, sie erwiesen sich als praktisch lithiumfrei, das  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  war rein weiß, nur manchmal zeigte es einen rötlichen Schimmer.

Es gelingt also auf diesem Wege, das Lithium vom Magnesium durch eine einfache Fällung des Magnesiums quantitativ zu scheiden.

Es ist dies die einzige heute bekannte Methode, die eine einwandfreie Trennung dieser beiden Metalle gestattet.

### C. Die Trennung des Lithiums vom Kalium, Natrium und vom Magnesium.

Nach der vorliegenden Untersuchung ist der beste Weg zur Durchführung dieser Trennung der folgende:

Fällung des Magnesiums mit *o*-Oxychinolin aus ammoniumchloridhaltiger, ammoniakalischer Lösung, Entfernung der Ammoniumsalze im Filtrat durch Abrauchen derselben und Trennung des Lithiums vom Kalium und Natrium mit Isobutylalkohol nach der von uns verbesserten Methode von Winkler.

Angewendet:  $\text{MgCl}_2$  etwa 0-25 g,  $\text{LiCl}$  0-0790,  $\text{NaCl}$  0-0768.

Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1024,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0-0933.

Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1020,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0-0930.

Angewendet:  $\text{MgCl}_2$  etwa 0-12 g,  $\text{LiCl}$  0-0790,  $\text{NaCl}$  0-0768.

Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1024,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0-0933.

Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0-1022,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0-0932.

Angewendet:  $\text{MgCl}_2$  etwa 0.25,  $\text{LiCl}$  0.0395,  $\text{KCl}$  0.1617,  $\text{NaCl}$  0.1536.

Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0512,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.3756.

Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.0510,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.3754.

Angewendet:  $\text{MgCl}_2$  etwa 0.25,  $\text{LiCl}$  0.0790,  $\text{KCl}$  0.0809,  $\text{NaCl}$  0.0768.

Berechnet:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.1024,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1878.

Gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0.1021,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1874.

---