

## Thermische und elektrische Leitfähigkeit von Lithium zwischen 20 und 373° abs.

Von Walther Meissner.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 22. Juli 1920.)

Die Untersuchung des Lithiums schien in mehrfacher Hinsicht interessant: Erstens ist Lithium als drittes Element im periodischen System das Metall mit dem einfachsten Atombau, für welches eine rationelle Elektronentheorie an Hand des experimentellen Befundes am ehesten möglich sein dürfte. Zweitens hat Lithium einen sehr hohen Wert der charakteristischen Temperatur  $\Theta = \beta \nu_m$ , nämlich nach verschiedenen Berechnungsarten<sup>1)</sup> im Mittel den Wert 425. Wäre es zutreffend, daß die Überleitfähigkeit bei „korrespondierenden Temperaturen“<sup>2)</sup> eintritt, d. h. bei solchen, die zur charakteristischen Temperatur  $\Theta = \beta \nu_m$  in einem konstanten Verhältnis stehen, so müßte, da für Quecksilber  $\Theta = 47$  ist und da es nach Kamerlingh Onnes bei 4,19° überleitend wird, Lithium schon bei etwa 38° abs. überleitend werden, also bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs sicher überleitend sein. Blei mit  $\Theta = 90$  wird ja in der Tat bei einer erheblich höheren Temperatur als Quecksilber überleitend, wenn diese Temperatur bisher auch nicht genau gemessen wurde. Dagegen wird das von Kamerlingh Onnes untersuchte Zinn allerdings erst bei 3,8° abs. überleitend, trotzdem sein  $\Theta$ -Wert etwa 150 ist. Dies kann eventuell an Verunreinigungen liegen, was auch noch nach den neuesten röntgenspektrographischen Ergebnissen Debyes über das Fehlen eines Elektronengitters beim Lithium<sup>3)</sup> verständlich wäre, die für die Anschauungen über die Natur der elektrischen Leitung wesentlich sind. An solchen Verunreinigungen kann es möglicherweise auch liegen, daß die vorliegenden Messungen, trotzdem der elektrische Widerstand bis herab zu 16° abs. verfolgt wurde, keinen Anhalt für eine Überleitfähigkeit des Lithiums ergeben. Daß das verwendete Kahlbaumsche Lithium noch merkliche Verunreinigungen enthält, geht aus dem Verlauf der Widerstandskurve deutlich hervor. Es ist also die Herstellung erheblich reineren Lithiums dringend erwünscht, welcher Mühe Herr Mylius sich auch unterziehen will. Da es aber fraglich ist, wie schnell die diesbezüglichen Arbeiten zum

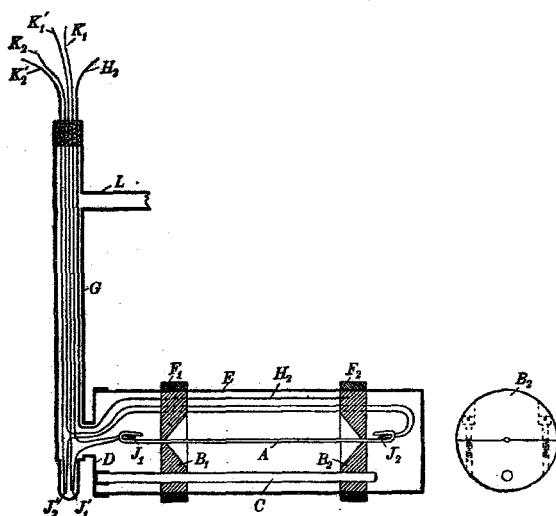
<sup>1)</sup> C. E. Blom, Ann. d. Phys. (4) **42**, 1397—1416, 1913.

<sup>2)</sup> E. Grüneisen, Verh. D. Phys. Ges. **20**, 62, 1918.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. F. Haber, Berl. Ber. 1919, 990—1007, Nachschrift.

Ziele führen, mögen im folgenden die bisherigen Untersuchungen über die thermische und elektrische Leitfähigkeit des Kahlbaumschen Lithiums mitgeteilt werden.

1. Methode. Damit die früher<sup>1)</sup> von mir benutzte Methode beim Lithium, das sich nicht löten läßt, angewendet werden konnte, mußte sie wesentlich abgeändert werden. Verschiedene Versuche führten schließlich zu der in der Figur schematisch dargestellten Anordnung. Der zu untersuchende Draht  $A$  von etwa 0,5 mm Dicke und 5 cm Länge wird an zwei Stellen zwischen kreisrunde, längs eines Durchmessers geteilte und zusammenschraubbare Kupferscheiben  $B_1$  und  $B_2$  geklemmt. An den oberen Scheibenhälften sind an den Klemmstellen



kleine (nicht gezeichnete) Blattfedern angebracht, durch die der Draht  $A$  gegen die unteren Scheibenhälften auch beim Nachgeben des weichen Materials dauernd gepreßt wird. Die Scheiben  $B_1$  und  $B_2$  sind von einem Fiberstäbchen  $C$  getragen, das an einem Kupferdeckel  $D$  befestigt ist. Über das Ganze wird eine Kupferhülle  $E$  geschoben und mit  $D$  verlötet. Auf die Scheibe  $B_2$  ist mit Schellack Seidenpapier geklebt, so daß ein elektrischer Kontakt zwischen  $B_2$  und  $E$  nicht möglich ist. Durch Schellen  $F_1$  und  $F_2$  wird die Hülle  $E$  fest gegen die Scheiben  $B_1$  und  $B_2$  gedrückt, so daß zwischen  $B_1$  und  $E$  guter elektrischer und thermischer, zwischen  $B_2$  und  $E$  guter thermischer Kontakt ist. Das dünne Seidenpapier bietet keinen erheblichen Wärmewiderstand. Durch ein im Deckel eingelötetes Rohr  $G$  führt

<sup>1)</sup> W. Meissner, Ann. d. Phys. (4) 47, 1001—1058, 1915.

eine isolierte Stromzuleitung  $H_2$  zu  $B_2$ ; die Rückleitung des Stromes erfolgt durch  $B_1$ ,  $E$  und  $G$ . An die hervorstehenden Enden des Drahtes  $A$  sind die Lötstellen  $J_1$  und  $J_2$  zweier Differentialthermoelemente aus Kupfer-Konstantan in folgender Weise angeklemt: Das Drahtende ist flachgedrückt, durchbohrt und an der Bohrung zurückgebogen. Durch das Loch ist die Lötstelle des Thermoelements, dessen Drähte 0,1 mm stark und seideumspannen sind, gesteckt und das Ganze ist durch eine übergeschobene Stahlklammer (in der Figur fortgelassen), die ähnliche Form wie die bekannten Bureauklammern hat, zusammengeklemt, so daß das Element auf mehrere Millimeter Länge den Draht  $A$  berührt und guten thermischen und elektrischen Kontakt hat. Die zweiten Lötstellen  $J'_1$  und  $J'_2$  der Differentialthermoelemente befinden sich in einem flachen Ansatz des Rohres  $G$ . Derselbe ist aus 0,1 mm dickem Kupferblech hergestellt, das sich beim Evakuieren des Apparats gegen die elektrisch isolierten Thermoelementdrähte gegenpreßt, so daß die Nebenlötstellen guten Wärmekontakt mit der Badflüssigkeit haben. Die vier Kupferdrähte  $K_1, K'_1, K_2, K'_2$  der beiden Differentialthermoelemente und die Stromzuleitung  $H_2$  führen aus dem Rohr  $G$  durch eine Siegellackkittung heraus. Der Apparat wird durch ein seitlich an  $G$  gelötetes Rohr  $L$  hoch evakuiert und in ein Bad konstanter Temperatur getaucht. Bei der praktischen Ausführung des Apparats empfiehlt es sich, die Stromzuleitung  $H_2$  in eine besondere, eng anliegende Hülle parallel zu  $G$  zu verlegen, so daß die durch  $H_2$  zugeführte Wärme nicht zum Apparat gelangt, sondern vorher an die Badflüssigkeit abgegeben wird. Auch die Einfügung der früher (a. a. O.) angegebenen günstigsten Zwischenstücke in  $G$  und  $H_2$  ist mit Rücksicht auf die Messungen in flüssigem Wasserstoff erforderlich. Bei den letzteren wird ferner die früher beschriebene Vorkühlung der Stromzuführungen durch auf das Rohr  $G$  bzw. auf die Hülle von  $H_2$  gelötete, mit flüssiger Luft gefüllte Vakuummantelgefäße aus Metall angewendet.

Die Messung selbst erfolgt in der Weise, daß die Spannung an den hervorragenden Enden des Versuchsdrahtes  $A$  vermittelt der Kupferdrähte  $K_1$  und  $K_2$  bei zwei verschiedenen Belastungsstromstärken und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und mit der Spannung an den Enden eines vom gleichen Strom durchflossenen Normalwiderstandes verglichen wird. Vermittelt der Differentialthermoelemente (Kupferdrähte  $K_1, K'_1$  bzw.  $K_2, K'_2$ ) wird außerdem die Temperaturdifferenz zwischen den beiden hervorragenden Enden und der Badflüssigkeit gemessen, so daß die Abweichung von der Temperaturkonstanz der Drahtenden in Rechnung gesetzt werden kann. Das

Leitverhältnis  $\lambda : \kappa$  ( $\lambda$  = thermische,  $\kappa$  = elektrische Leitfähigkeit) und der elektrische Widerstand des Drahtes wird dann nach den a. a. O. mitgeteilten Formeln (2) und (3) berechnet.

Zur Prüfung des Apparates wurden Messungen an dem schon früher untersuchten Blei ausgeführt, die seine Brauchbarkeit erwiesen.

2. Besondere Maßregeln bei der Untersuchung von Lithium. Die Untersuchung des Lithiums bietet besondere Schwierigkeit wegen seiner Unbeständigkeit an der Luft. Zunächst wurde versucht, das Lithium mit einer dünnen schützenden Flüssigkeitsschicht zu bedecken und diese nach dem Einspannen des Lithiums und Zulöten des Apparates durch längeres Evakuieren und Erwärmen zu entfernen. Bei weitem am besten bewährte sich als schützende Flüssigkeit reinstes Paraffinöl. Unter dem Paraffinöl wurde das Lithium zu Blech von 0,6 mm Dicke ausgewalzt, von dem ein 0,6 mm dicker Streifen abgeschnitten wurde, so daß man ein dünnes Stäbchen von quadratischem Querschnitt erhielt. Dasselbe wurde dann unter Paraffinöl blank geschabt, an den Enden flach gedrückt, zum Einführen der Thermoelemente durchgestochen und, mit Paraffinöl bedeckt, möglichst rasch in den Apparat eingesetzt, der dann zugelötet und sofort evakuiert wurde. Aber selbst bei raschestem Arbeiten läuft das Lithium dabei noch etwas an. Es gelang nie, einen einwandfreien elektrischen Kontakt herzustellen. Die entstehenden Verbindungen des Lithiums sind offenbar nichtleitend oder leiten nur elektrolytisch unter Polarisationserscheinungen: Der Strom sinkt nach dem Einschalten schnell, steigt bei Umkehr wieder, setzt aber schließlich ganz aus. Weiteres über den Widerstand der Oberflächenschicht ist unten mitgeteilt.

Nach den vergeblichen Versuchen mit schützenden Flüssigkeiten, wobei auch vergeblich versucht wurde, den Kontakt durch Eindringen von Schneiden in das Lithium herzustellen, wurde dazu übergegangen, das Lithium in einer Kohlensäureatmosphäre in den Apparat einzusetzen. Der Draht wurde unter Paraffinöl hergerichtet, in Petroläther abgespült, in Kohlensäureatmosphäre blank geschabt und in den Apparat eingesetzt. Dabei befand sich der letztere in einem großen, oben offenen Glasgefäß, in dem man mit den Händen operieren konnte. Durch das Rohr *L* des Apparates (s. Figur), das zur Pumpe führt, und durch ein zweites in das Glasgefäß geführtes Rohr wurden kräftige Ströme von Kohlensäure eingeleitet, so daß die Kohlensäure dauernd über den Rand des Gefäßes überfloß. Natürlich muß man rasche Handbewegungen vermeiden. Bei diesem Verfahren behält das Lithium stundenlang eine völlig blank erscheinende Oberfläche.

Trotzdem ergab sich beim Einklemmen kein einwandfreier elektrischer Kontakt. Er wurde schon durch die unsichtbare dünne Oberflächenschicht verhindert.

Zum Ziele führte schließlich folgendes Verfahren: Die unteren Hälften der Kupferscheiben  $B_1$  und  $B_2$  wurden an den Klemmstellen amalgamiert und das blanke Lithium durch kräftigen Druck auf die amalgamierte Stelle gedrückt. Es bildet sich Lithiumamalgam, wobei die nichtleitende Oberflächenschicht offenbar zerstört wird. Hebt man aber das Lithium für einen Moment ab und legt es dann wieder auf, so ergibt sich nicht mehr ein einwandfreier Kontakt.

Die sich bildende Schicht Lithiumamalgam ist nur dünn, so daß eine Verunreinigung des Lithiums auf größere Tiefe nicht stattfindet. Die Amalgamschicht entspricht etwa einer dünnen Zinnlotschicht.

Bemerkenswert ist noch folgendes: Wenn nur die eine Klemmstelle amalgamiert war und guten Kontakt hatte, die andere aber nicht, so trat mehrfach der Fall ein, daß der Strom in der einen Richtung bestehen blieb, in der anderen Richtung aber alsbald nach Einschalten aussetzte. Eine nicht amalgamierte Berührungsstelle zwischen leicht angelaufenem Lithium und Kupfer zeigt also unter Umständen eine Gleichrichterwirkung. Die Amalgamierung der Lötstellen  $J_1$  und  $J_2$  der Thermoelemente, durch die bei Spannungsmessung mittels Kompensationsapparates kein Strom fließt, erwies sich als nicht unbedingt nötig, aber als zweckmäßig zur Gewährleistung widerstandsfreien Kontaktes.

Das in Kohlensäureatmosphäre eingesetzte Lithiumstäbchen war nach mehreren Wochen, als der Apparat, der sich in der Zwischenzeit ständig auf hohem Vakuum befand, auseinandergenommen wurde, nur wenig angelaufen.

3. Versuchsergebnisse. Es wurden zwei Lithiumstäbchen aus demselben von Kahlbaum in Stangen bezogenen Material untersucht, das eine nur zwischen  $+56$  und  $-193^\circ$ , das andere zwischen  $+100$  und  $-250^\circ$  C. Im gemeinsamen Temperaturgebiet stimmten die Messungen an den beiden Proben innerhalb der Beobachtungsfehler überein. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt. In derselben sind folgende Bezeichnungen benutzt:  $\lambda_1 \lambda_0$  thermische Leitfähigkeit bei  $t^\circ$  C  $= T^\circ$  abs. und bei  $0^\circ$  C;  $\kappa_1 \kappa_0$  elektrische Leitfähigkeit bei  $t^\circ$  C  $= T^\circ$  abs. und bei  $0^\circ$  C;  $R_1 R_0$  Widerstand des Drahtes zwischen den Stromzuführungsstellen bei  $t^\circ$  und bei  $0^\circ$  C;  $r = \frac{R}{R_0} = \frac{\kappa_0}{\kappa}$  Widerstand auf den Wert 1 bei  $0^\circ$  C bezogen.

Tabelle 1.

$t$	$T$	$r$	$10^3 \frac{dr}{dT}$	$\frac{10^3}{r} \frac{dr}{dT}$	$\frac{10^8 \lambda}{\kappa}$	$\frac{\lambda}{\kappa} \cdot \frac{\lambda_0}{\kappa_0}$	$\frac{10^8 \lambda}{\kappa T}$	$\frac{\lambda}{\kappa T} \cdot \frac{\lambda_0}{\kappa_0 T_0}$	$\frac{\lambda^1)}{\lambda_0}$	$\frac{\lambda_0}{\lambda}$
101,26	374,35	1,4405	4,35	3,02	988	1,47	2,64	1,19	1,02	0,98
56,48	329,57	1,2456	4,35							
19,75	292,84	1,0859	4,35	4,00	670	1,11	2,29	1,04	1,02	0,98
0		1			(604)	1	(2,21)	1	1	1
	90,90	0,1737	4,21	24,2	122	0,201	1,34	0,61	1,16	0,86
	80,14	0,1306	3,85	29,5	29,5					
	20,42	0,0073	0,25	34	12,8	0,021	0,63	0,29	2,9	0,35

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß der Temperaturkoeffizient  $\frac{dr}{dT}$  zwischen 0 und 100° C nahezu konstant ist.

Ein Vergleich mit dem früher untersuchten reinen Kupfer<sup>2)</sup> zeigt, daß der Abfall von  $r$  bei Lithium bis hinab zu 90° abs. viel steiler ist als bei Kupfer. Bei 90,9° ist für Kupfer  $r = 0,1876$ , für Lithium  $r = 0,1737$ , also um 8 Proz. kleiner als für Kupfer. Bei 20,4° dagegen ist für Kupfer  $r = 0,0022$ , für Lithium  $r = 0,0073$ , also 3,3 mal so groß wie für Kupfer. Hieraus folgt mit Rücksicht auf die bei reinen Metallen angenähert vorhandene Proportionalität ihrer Widerstände bei gleichen korrespondierenden Temperaturen<sup>3)</sup>, die ein Schneiden der  $r$ - $T$ -Kurven unterhalb 0° C ausschließt, die in der Einleitung betonte geringe Reinheit des untersuchten Kahlbaumschen Lithiums.

Der Widerstand wurde, indem man den Wasserstoff unter vermindertem Druck sieden ließ, noch bis zu 16° abs. verfolgt, wobei der Temperaturkoeffizient den in Tabelle 1 aufgeführten Wert  $0,25 \cdot 10^{-3}$  beibehielt.

Der Wert von  $\lambda/\kappa T$  ist nach Tabelle 1 bei Zimmertemperatur ein ähnlicher wie bei den früher untersuchten schwereren Metallen. Er steigt aber bei Temperaturerhöhung auf 100° C um 15 Proz. an. Für das untersuchte Lithium ist also das Lorenzsche Gesetz  $\lambda/\kappa T = \text{constans}$  schon zwischen 0 und 100° C keineswegs erfüllt. Unterhalb 0° C fällt der Wert von  $\lambda/\kappa T$  wie bei den früher untersuchten Metallen weiter erheblich ab. Der Anstieg von  $\lambda/\kappa T$ , den Gehlhoff und Neumeier<sup>4)</sup> unterhalb 0° C für ihrer

<sup>1)</sup> Berechnet aus  $\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda}{\kappa} \cdot \frac{\kappa_0}{\lambda_0} \cdot \frac{1}{r}$ .

<sup>2)</sup> W. Meissner, a. a. O., S. 1036.

<sup>3)</sup> E. Grüneisen, a. a. O.

<sup>4)</sup> Georg Gehlhoff und Friedrich Neumeier †, Verh. D. Phys. Ges. 21, 201—217, 1919.

Angabe nach reines Quecksilber gefunden haben, bildet also bisher eine beachtenswerte Ausnahme.

Der in Tabelle 1 eingeklammerte Wert von  $\lambda_0/\kappa_0$  wurde durch graphische Interpolation bestimmt.

Der Wert von  $\lambda$  ist für das untersuchte Lithium zwischen 0 und 100° nahezu konstant, wächst unterhalb 0° C aber erheblich an. Für reineres Lithium wird dieses Anwachsen vermutlich noch erheblich größer sein.

Der absolute Wert von  $\kappa_0$ , der an dem ungenau geformten Stäbchen nur roh bestimmt werden konnte, stimmt innerhalb der möglichen Meßfehler von etwa 10 Proz. mit dem von Guntz und Broniewski<sup>1)</sup> angegebenen Wert

$$\kappa_0 = 1/8,55 \cdot 10^{-6} = 11,7 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

überein. Danach wäre nach Tabelle 1 für Lithium etwa

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= 604 \cdot 10^{-8} \cdot 11,7 \cdot 10^4 = 0,7 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1} \\ &= 0,17 \text{ g Cal cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1} \text{ sec}^{-1}. \end{aligned}$$

Eine genauere Bestimmung des Absolutwertes von  $\kappa$  und  $\lambda$  soll später erfolgen, falls es gelingt, reineres Lithium herzustellen.

Von Guntz und Broniewski ist auch die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Lithium zwischen +100° und -190° C untersucht worden. Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung ihrer Werte mit den von mir gefundenen.

Tabelle 2.

<i>t</i>	<i>r</i> nach	
	Meissner	Guntz u. Bron.
99,3	1,4315	1,485
0	1	1
-187,0	0,1535	0,157

Nach den Beobachtungen bei -187° müßte man das Kahlbaumsche Lithium für reiner als das von Guntz und Broniewski selbst dargestellte Lithium halten. Der hohe Wert von *r*, den Guntz und Broniewski bei 99,3° finden, spräche für das Gegenteil; doch ist die Differenz zwischen den bei dieser Temperatur gefundenen Werten so groß, daß sie kaum auf Verunreinigungen zurückzuführen sein dürfte.

Charlottenburg, Juli 1920.

<sup>1)</sup> A. Guntz und W. Broniewski, C. R. 147, 1474, 1908.