

## Eine metallische Verbindung von Lithium mit Ammoniak. Elektrische Leitfähigkeit und galvanomagnetische Effekte.

Von **Hans Jaffe** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1934.)

Es wird gefunden, daß die gesättigte Lösung vom Lithium in flüssigem Ammoniak (etwa 4 Mol  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol Li) bei  $-180^\circ$  zu einer festen Verbindung erstarrt, die wie die Lösung metallische Reflexion von kupferähnlicher Farbe zeigt. Der spezifische Widerstand der gesättigten Lösung ist etwa halb so groß wie der von Quecksilber bei Zimmertemperatur und nahezu temperaturunabhängig; der spezifische Widerstand des festen Körpers bei  $-190^\circ$  ist noch viermal kleiner und zeigt einen positiven Temperaturkoeffizienten von etwa 2%. Mit einer Dichte von 0,48 ist die gesättigte Lösung von Li in  $\text{NH}_3$  die leichteste bei Zimmertemperatur existierende Flüssigkeit. Die feste Verbindung zeigt einen normalen negativen Hall-Effekt; bei  $-190^\circ$  wird die Hall-Konstante zu  $R = -1,38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$  gefunden. Daraus folgt, daß pro Atom Li genau ein freies Elektron vorhanden ist. Bei etwa  $-200^\circ$  wird eine Umwandlung der Substanz beobachtet, bei der die Hall-Konstante sprunghaft auf den vierfachen Wert ansteigt; gleichzeitig tritt eine starke Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld auf. An der Flüssigkeit konnte mit Sicherheit nur eine obere Grenze für den Hall-Effekt nachgewiesen werden; es ist  $|R| < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$ . Der experimentelle Befund wird auf Grund einer einheitlichen Vorstellung über die Struktur der festen Verbindung und der gesättigten Lösung gedeutet.

### *I. Physikalische Eigenschaften der Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak.*

*Flüssiges Ammoniak* besitzt die einzigartige Fähigkeit, die *Alkali- und Erdalkalimetalle* bis zu hoher Konzentration *atomar zu lösen*<sup>1)</sup>. Die Metallatome erleiden dabei eine elektrolytische Dissoziation in die gewöhnlichen Metallionen und in Elektronen. Die elektrische Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen kommt der von reinen Metallen nahe.

Diese Lösungen sind in doppelter Hinsicht von physikalischem Interesse: 1. Sie können als *verdünnte Metalle* aufgefaßt werden; man hat die Möglichkeit, einige Eigenschaften der Metalle in Abhängigkeit von ihrer Elektronenkonzentration zu untersuchen. 2. Das Studium der Wechselwirkung der Elektronen mit den Molekülen des Lösungsmittels kann neue Einsicht in die *Struktur der Flüssigkeiten* liefern.

<sup>1)</sup> In geringerem Maße zeigen auch einige organische Amine diese Eigenschaft.

Zum Beleg dieser Behauptungen ist ein Überblick über die bisher vorliegenden Arbeiten des Gebietes erforderlich. Man verdankt die wichtigsten C. A. Kraus und seinen Schülern<sup>1)</sup>. Hauptsächlich werden hier die Ergebnisse über die Lösungen des Natriums, die am besten bekannt sind, und über die des Lithiums erwähnt. Wesentliche Unterschiede zeigen die Lösungen der verschiedenen Alkalimetalle nur bei den höchsten Konzentrationen. Wo nicht anders bemerkt, beziehen sich die folgenden Angaben auf die normale Siedetemperatur des reinen Ammoniak, — 33°.

*1. Existenzbereich der Lösungen.* Bei — 33° löst Ammoniak Natrium bis zu einer Konzentration von 1 Mol Na auf 5,48 Mole NH<sub>3</sub> (IX). Die Löslichkeit nimmt mit *sinkender* Temperatur zu. Unterhalb — 42° tritt jedoch eine Mischungslücke auf, derart, daß beim Schmelzpunkt des reinen NH<sub>3</sub> (— 78°) einerseits nur hochverdünnte, andererseits nahezu gesättigte Lösungen existieren (IX). Der eutektische Punkt für festes NH<sub>3</sub>, Na und gesättigte Lösung liegt bei — 111° und einem Molverhältnis Na : NH<sub>3</sub> = 1 : 5,0<sup>2)</sup>.

Die *Löslichkeit des Lithiums* ist beträchtlich höher als die der anderen Alkalimetalle. Nach älteren Messungen<sup>3)</sup> beträgt sie unabhängig von der Temperatur 1 Mol Li auf 3,93 Mole NH<sub>3</sub>, nach neueren Messungen<sup>4)</sup> fällt sie von 1 Li : 3,60 NH<sub>3</sub> bei 0° auf 1 Li : 3,81 NH<sub>3</sub> bei — 63,5° ab.

Eine Eigentümlichkeit der gesättigten Li-Lösung ist ihr geringer *Dampfdruck*; er beträgt nur rund  $\frac{1}{100}$  von dem des reinen Lösungsmittels<sup>4)</sup>; erst bei + 70° (!) erreicht er 1 Atm. <sup>2)</sup>. Ein Überschuß des NH<sub>3</sub> von nur 2% erhöht den Dampfdruck jedoch schon auf das Dreifache<sup>4)</sup>. Die gesättigte Lösung des Li bleibt nach Ruff und Zedner bis in den Temperaturbereich der flüssigen Luft flüssig. Diese Autoren fanden beim Abkühlen der gesättigten Li-Lösung zum Unterschied von der gesättigten Na-Lösung keinen Haltepunkt im Zeit-Temperaturdiagramm. Ein Rührer blieb bei direktem Eintauchen des Versuchsgefäßes in flüssige

<sup>1)</sup> C. A. Kraus, zum Teil mit Mitarbeitern, zahlreiche Arbeiten, meist im Journ. Amer. Chem. Soc. Hier besonders wichtig: **30**, 653, 1323, 1908 (als I und II zitiert); **36**, 864, 1914 (III); **43**, 749, 2529, 1921 (IV u. V); **44**, 1941, 1949, 1922 (VI u. VII); **47**, 725, 1925 (VIII); **49**, 2206, 1927 (IX). Zusammenfassende Berichte: C. A. Kraus, Journ. Frankl. Inst. **212**, 537, 1931; ausführlicher: W. C. Johnson u. E. E. Meyer, Chem. Rev. **8**, 273, 1931. — <sup>2)</sup> O. Ruff u. J. Zedner, Chem. Ber. **41**, 1948, 1908. Diese Autoren lassen es offen, ob die gesättigte Lösung zu einem eutektischen Gemisch oder einer festen Verbindung Na (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> erstarrt. Die von ihnen beobachtete graue Farbe entspricht dem, was man bei einem Eutektikum erwartet. Vgl. dagegen S. 751. — <sup>3)</sup> O. Ruff u. E. Geisel, Chem. Ber. **39**, 828, 1906. — <sup>4)</sup> W. C. Johnson u. M. Piskur, Journ. phys. Chem. **37**, 93, 1933.

Luft in der Lösung beweglich<sup>1)</sup>. Eine Mischungslücke wird beim Li ähnlich wie beim Na beobachtet.

Diese merkwürdigen Verhältnisse veranlaßten Benoit<sup>2)</sup>, die gesättigte Lösung des Li als *flüssige Verbindung*  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  zu betrachten. Weitere Versuche, die er zur Begründung dieser Auffassung anstellte, wurden jedoch von Kraus (VIII) als fehlerhaft erkannt. Als wichtigstes Gegenargument führte Kraus an, daß die gesättigte Lösung dem ganz-zahligen Molverhältnis 1 : 4 nicht entspricht.

2. *Dichtemessungen* an Na-Lösungen haben ergeben, daß das Volumen der gesättigten Lösung die Summe der Volumina von Lösungsmittel und Gelöstem pro Mol Metall um 41 ccm übertrifft (IX)<sup>3)</sup>. Bei der gesättigten Kaliumlösung beträgt der Volumenüberschuß 27 ccm pro Mol K<sup>3)</sup>. Volumenzunahmen dieser Größe beim Lösen sind durchaus einzigartig.

3. *Die elektrische Leitfähigkeit* stark verdünnter Alkalimetallösungen ist einigermal größer als die von gewöhnlichen Salzlösungen gleicher Konzentration in flüssigem  $\text{NH}_3$ . Messungen von *Konzentrationsspannungen* und Beobachtung von *Ionenwanderung* beim Stromdurchgang durch die verdünnten Metallösungen ergeben, daß etwa  $\frac{1}{7}$  des Stromes von den positiven Ionen des Metalls getragen wird (II, III).

Mit zunehmender Konzentration beobachtet man zunächst erwartungsgemäß eine Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit. Diese erreicht jedoch bei einer Konzentration von 0,05 Mol/Liter ein Minimum und steigt dann nach Form einer *Exponentialfunktion* an (IV). Der spezifische Widerstand der *gesättigten Na-Lösung* beträgt nur  $2,0 \cdot 10^{-4}$  Ohm · cm (V). Daraus folgt eine Äquivalentleitfähigkeit von  $10^6 \frac{1/\text{Ohm} \cdot \text{cm}}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^3}$ , das ist tausendmal soviel wie bei größter Verdünnung. Für die Li-Lösung reichen die Leitfähigkeitsmessungen von Kraus nicht bis zur Sättigungskonzentration. Konzentrationsspannungen und Transport von Materie bei Stromdurchgang sinken bei steigender Konzentration auf unmeßbar kleine Werte ab (III).

Der *Temperaturkoeffizient* der Leitfähigkeit ist für verdünnte Na-Lösungen + 1,5%/Grad (IV), also von derselben Größenordnung wie bei Elektrolyten. Im Gebiet der minimalen Äquivalentleitfähigkeit hat der Temperaturkoeffizient ein scharfes Maximum von + 4%, dann sinkt er bis auf + 0,06%/Grad für die gesättigte Na-Lösung ab (VII).

<sup>1)</sup> Vgl. dazu jedoch S. 751. — <sup>2)</sup> F. Benoit, Bull. soc. chim. **33**, 908, 1923. — <sup>3)</sup> W. C. Johnson u. E. E. Meyer, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3621, 1932.

Kraus schließt aus seinen Messungen, daß in den verdünnten Lösungen die Alkaliatome in die positiven Alkaliionen und in Elektronen dissoziiert sind, die durch  $\text{NH}_3$ -Moleküle solvatisiert und infolgedessen nur um ein Geringes beweglicher sind als gewöhnliche Elektrolytionen. Mit steigender Konzentration wird ein anwachsender Teil der Elektronen frei beweglich wie im kompakten Metall; dieser übernimmt praktisch den gesamten Ladungstransport. Eine genaue Bestimmung des frei beweglichen Bruchteils der Elektronen scheint Kraus nicht möglich. Er nimmt an, daß ein *Gleichgewicht* zwischen solvatisierten und freien Elektronen eintritt, weil das Lösungsmittel nicht mehr zur Solvatisierung *aller* Elektronen ausreicht.

Vom Standpunkt der Quantenmechanik betrachtet L. Farkas<sup>1)</sup> die metallische Leitfähigkeit der konzentrierten Lösungen.

4. *Optisches Verhalten.* Die konzentrierten Lösungen zeigen metallische Reflexion, bei senkrechter Inzidenz von kupferroter Farbe. Bei zunehmendem Einfallswinkel schlägt die Farbe über Messinggelb nach Grün um; bei nahezu streifender Inzidenz beobachtete ich an der gesättigten Li-Lösung bei einfallendem natürlichen Licht vollkommene Farblosigkeit des reflektierten. In dünnen Schichten, wie sie durch Benetzung von Glasflächen bestehen, ist die konzentrierte Lösung blau durchscheinend; dieselbe Farbe zeigen verdünnte Lösungen. Spektrale Untersuchung ergibt, fast identisch für alle Metalle, eine durch das Sichtbare<sup>2)</sup> und nahe Ultraviolette<sup>3)</sup> von Rot gegen Violett monoton abfallende Absorption. Der molare Absorptionskoeffizient erreicht einen etwas höheren Wert als der des Kaliumpermananats.

5. Im Gegensatz zu den Alkalimetallen sind bei den *Erdalkalien* neben den Lösungen in flüssigem  $\text{NH}_3$  *feste Verbindungen* der Zusammensetzung  $\text{Me}(\text{NH}_3)_6$  mit Sicherheit bekannt; sie zerfallen bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, in Metall und  $\text{NH}_3$ -Gas. Kraus stellt qualitativ „metallische Leitfähigkeit“ fest (I). Die Farbe ist die der konzentrierten Lösungen. Kraus (I) und Biltz<sup>4)</sup> nehmen an, daß die festen Verbindungen aus Komplexionen  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ , wie sie von Amminsalzen bekannt sind, und freien Elektronen aufgebaut sind. Mangels röntgenographischer oder elektrischer Messungen beruht diese Annahme auf unsicheren chemischen Analogieschlüssen.

<sup>1)</sup> L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. (A) **161**, 355, 1932. — <sup>2)</sup> G. E. Gibson u. W. L. Argo, Phys. Rev. **7**, 33, 1916; Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1327, 1918. — <sup>3)</sup> R. A. Ogg, P. A. Leighton u. F. W. Bergstrom, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 1754, 1933. — <sup>4)</sup> W. Biltz, ZS. f. Elektrochem. **26**, 374, 1920.

## II. Ziel und Gedankengang der Untersuchung.

Die vorliegende Arbeit sollte zunächst durch Messung des *Halleffektes* über *Zahl* und *Beweglichkeit* der in den konzentrierten Alkali-Ammoniaklösungen vorhandenen freien Elektronen Aufschluß geben.

Herrscht längs eines Leiters die elektrische Feldstärke  $E_{\text{prim}}$ , senkrecht dazu eine magnetische Kraftflußdichte  $B$ , so tritt nach der Kräftegleichung der Elektronentheorie senkrecht zu beiden eine elektrische Feldstärke — „Hallfeldstärke“ — auf; für diese gilt, wenn  $v$  die Beweglichkeit der Träger (mittlere Geschwindigkeit/elektrische Feldstärke) bedeutet<sup>1)</sup>:

$$E_H = v \cdot E_{\text{prim}} \cdot B. \quad (1)$$

Vorausgesetzt ist dabei, daß nur Träger *einer* Art merklich beweglich sind.

$d$  und  $b$  seien Dicke und Breite einer Platte des spezifischen Widerstandes  $\rho$ ; dann lautet das Ohmsche Gesetz:  $E_{\text{prim}} = \frac{\rho \cdot i}{d \cdot b}$  ( $i$  = Primärstromstärke). Die an den Schmalseiten der Platte abgenommene Hallspannung ist  $P = E_H \cdot b$ . Somit geht (1) über in

$$P = v \rho \frac{i \cdot B}{d} = R \frac{i \cdot B}{d} \quad (2a)$$

mit

$$R = v \rho = 1/\mu C, \quad (2b)$$

wenn  $\mu$  die molare Konzentration der Ladungsträger und  $C$  ihre molare Ladung bedeutet. Bei Benutzung des internationalen Maßsystems<sup>2)</sup> ist für Elektronen  $C = -96\,500$  Amp. sec/Mol und die „Hallkonstante“

$$R = -\frac{1}{96\,500 \mu} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}^3. \quad (3)$$

$R$  bedeutet also die *reziproke* Ladungsdichte der Leitungselektronen.

Als Beispiel betrachten wir den Halleffekt des kompakten Lithiums. Es wurde gemessen:  $R = -1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}^3$ . Daraus folgt nach (3)

<sup>1)</sup> Ersetzt man die grobe Betrachtung des Leitungsvorgangs als einer gleichförmigen Bewegung der Träger in einem widerstehenden Medium durch eine statistische Berechnung, so ergibt die klassische Statistik auf der rechten Seite von (1) einen Faktor  $3 \pi/8 \sim 1,17$ . Nach der Fermi-Statistik kommt dieser Faktor wieder in Fortfall. — <sup>2)</sup> Die Einheit der magnetischen Kraftflußdichte ist im internationalen System  $1 \text{ Volt} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2 = 10^8 \text{ Gauß}$ . — <sup>3)</sup> Das Vorzeichen von  $R$  wird so definiert, daß der Ablenkung negativer Träger ein negativer Wert von  $R$  entspricht. — <sup>4)</sup> Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. I, S. 666. Dort sind die Hall-Konstanten in elektromagnetischen Einheiten,  $\text{cm}^{5/2} \text{ g}^{-1/2}$ , angegeben. Die Umrechnung erfolgt nach der Beziehung  $1 \text{ cm}^3/\text{Amp. sec} = 10 \text{ cm}^{5/2} \text{ g}^{-1/2}$ .

eine Konzentration der Elektronen von  $0,061 \text{ Mol/cm}^3$ . Dagegen ergibt sich aus Atomgewicht und Dichte eine Konzentration der Li-Atome von  $0,077 \text{ Mol/cm}^3$ .

Es waren technische Gründe, die für eine erste Untersuchung die *gesättigte Lösung des Li* am besten geeignet erscheinen ließen, vor allem der Umstand, daß sie wegen ihres geringen Dampfdruckes bequem bei Zimmertemperatur gehandhabt werden kann <sup>1)</sup>.

Zur Umrechnung von Gleichung (2a) auf Gleichung (1) muß die *Leitfähigkeit* und zum Vergleich der Elektronen- mit der Atomkonzentration die *Dichte* bekannt sein. Diese an der gesättigten Li-Lösung bisher nicht gemessenen Größen wurden also, ohne Anspruch auf große Genauigkeit, bestimmt; davon handelt Abschnitt IV, § 1 und 3, S. 751 und 753.

In der ges. Li-Lösung ist das Metall etwa auf das zehnfache Volumen verdünnt. Nach den Vorstellungen von Kraus (vgl. oben S. 744) sollte in dieser Lösung nur ein Bruchteil der Valenzelektronen des Li frei beweglich sein. Solvatisierte Elektronen und die positiven Ionen haben wegen ihrer minimalen Beweglichkeit keinen Einfluß auf den Halleffekt. Die Untersuchung wurde also gemäß Gleichung (3) in Erwartung eines besonders großen Effektes begonnen.

Das Experiment bestätigte diese Erwartung nicht (Abschnitt IV, § 4, S. 754). Es wurde eine obere Grenze für den Effekt gefunden, aus der folgt, daß mindestens 60% der insgesamt vorhandenen Valenzelektronen dauernd Leitungselektronen sind. Eine bessere Beantwortung des gestellten Problems wurde auf einem Umweg erhalten: Es wurde gefunden, daß die ges. Li-Lösung bei  $-180^\circ$  zu einer festen Verbindung erstarrt. An dieser kann der Halleffekt einwandfrei gemessen werden (§ 5, S. 755). Die Messung ergibt, daß sämtliche Elektronen frei sind. Die feste Verbindung verhält sich zur ges. Lösung wie ein Metall zu seiner Schmelze. Man darf also für Verbindung und Lösung dieselbe chemische und elektrische Struktur

---

<sup>1)</sup> Die früher vielfach vertretene Meinung, daß in Flüssigkeiten überhaupt kein Halleffekt auftritt, ist hinfällig, seit H. Zahn, *Naturwissensch.* **18**, 1848, 1930, sowie J. Kikoin und I. Fakirow, *ZS. f. Phys.* **71**, 393, 1931, an flüssiger Na-K-Legierung den Halleffekt in guter Übereinstimmung untereinander und mit der Theorie gefunden haben. Abnorm kleine Halleffekte oder solche falschen Vorzeichens sind nur bei *mehrwertigen* Metallen mit hoher Elektronendichte beobachtet worden. Dafür gibt die neueste Entwicklung der Metall-elektronentheorie ein qualitatives Verständnis; vgl. etwa: Sommerfeld u. Bethe im *Handb. d. Phys.* XXIV/2, 2. Aufl., S. 563f. Es besteht aber kein experimenteller oder theoretischer Grund, für die Lösung eines einwertigen Metalls an der im Text abgeleiteten einfachen Beziehung zwischen Hallkonstante und Elektronendichte zu zweifeln.

annehmen. Eine Vorstellung über diese Struktur wird in Abschnitt V entwickelt, während § 6 von Abschnitt IV Beobachtungen vorläufiger Art an der festen Verbindung bei tiefsten Temperaturen bringt.

### III. Experimentelles.

#### 1. Bau einer vakuumdichten Küvette von rechteckigem Querschnitt.

Zur Untersuchung des Halleffektes benötigt man den Leiter nach Gleichung (3), S. 745 in Form einer möglichst dünnen Platte. In unserem Falle galt es also eine vakuumdichte, tief kühlbare Küvette von schmalen, rechteckigem Querschnitt herzustellen. Das gelang nach einem Gedanken von Dr. W. Kröbel auf folgende Weise<sup>1)</sup>: Aus einer Glasplatte von 0,5 bis 1,2 mm Dicke — Objektträger oder photographische Platte — werden zwei gleiche Stücke, z. B. 15mal 75 mm<sup>2</sup>, und zwei Streifen von derselben Länge und etwa 2 mm Breite geschnitten. Die Streifen werden 20 mm von einem Ende geteilt und längs der Ränder zwischen die beiden Platten gelegt. In die Teilung der Streifen kommt ein Platindraht von 0,1 mm Stärke zu liegen, der nach beiden Seiten einige Zentimeter herausragt. Das Ganze wird an einem Ende durch eine Flachklammer, am anderen durch eine kleine Drahtfeder zusammengehalten und in einen elektrischen Ofen gebracht; ein Fortsatz der Klammer ragt heraus und ist an einem Stativ drehbar befestigt. Der Ofen wird auf 450° geheizt und die Küvette durch ein seitliches Loch des Ofens mit der Gebläseflamme bearbeitet. Bei sorgfältiger Arbeit mit sehr spitzer Flamme, die die Ränder senkrecht zur Plattenebene trifft, gelingt es, die Streifen sauber mit den Platten zu verschmelzen, ohne daß ihr Innenrand verläuft oder daß sich die Platten weiter innen merklich durchbiegen. Der Platindraht schmilzt ohne Zutun dicht ein.

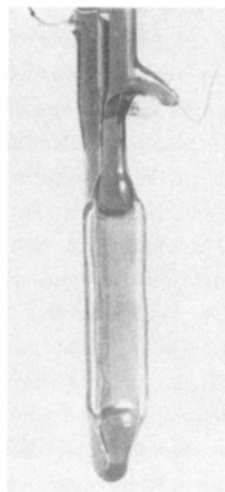


Fig. 1. Küvette von 1 mm innerer Dicke zur Messung des Hall-Effektes. Die Unregelmäßigkeiten auf der linken Seite rühren zumeist von Reflexen auf der Oberfläche her. Die feinen Hall-Elektroden in der Mitte der Platte sind auf der Reproduktion kaum zu erkennen. Oben rechts Spannungs-, links Stromzuführungen.

<sup>1)</sup> Dasselbe Prinzip ist von C. O. Fairchild, Journ. Opt. Soc. Amer. 4, 496, 1920 zur Herstellung optischer Gefäße verwandt worden.

Der Querschnitt der so gewonnenen Küvette weicht nur wenige Prozent vom Rechteck ab. Nach langsamem Erkalten wird der Platindraht im Inneren abgerissen; es bleiben kurze Spitzen, die in kleinen Vertiefungen sitzen und in die eigentliche Strombahn gar nicht hineinragen; ihre Versetzung gegeneinander beträgt nicht über 0,2 mm. Die Küvette kann nun ohne Gefahr in der offenen Gebläseflamme weiter verarbeitet werden. Fast alle untersuchten Platten verschmelzen sehr gut mit dem Glase Gege Eff von Fischer in Ilmenau (ein blauer und ein roter Streifen), das, wenig härter als gewöhnliches Thüringer Glas, sich mit diesem gut verbindet. Derart in Apparaturen eingebaute Küvetten sind durchaus vakuumdicht und halten nach nochmaligem Tempern bei 450° das Kühlen mit flüssiger Luft sicher aus<sup>1)</sup>.

2. *Meßanordnung.* Wie die Küvetten für die endgültigen Messungen weiter verarbeitet wurden, zeigt Fig. 2. In dieser hat das Rohr *C* eine innere Weite von 2,5 mm, die Erweiterungen *D* mehr als das Doppelte. Durch die 0,4 mm starken Platindrähte *J* wird der Strom zugeführt; die Elektroden *E* dienen zur Widerstandsmessung. Für diesen Zweck wurden auch besondere Gefäße gebaut, wo an Stelle der Küvette ein einfaches U-Rohr trat, zunächst von 1,2, später von 2 bis 3 mm Durchmesser. Gesonderte Elektroden für Stromzuführung und Spannungsabnahme sind bei den kleinen untersuchten Widerständen (etwa  $10^{-2}$  Ohm) unerlässlich. Die Kalibrierung der Gefäße erfolgte mit Quecksilber, das im Vakuum eingefüllt wurde. Zur Untersuchung bei tiefsten Temperaturen konnten die Meßgefäße abgeschmolzen und mit einem Glasbügel (*G* in Fig. 2) an einer Messingkappe befestigt werden, die auf einen Dewarzylinder paßte und das Kühlen mit flüssiger Luft unter vermindertem Druck oder mit flüssigem Wasserstoff ermöglichte.

Das Magnetfeld lieferte ein großer Elektromagnet nach Dubois von Hartmann & Braun. Die Weite der benutzten Kühlgefäße erforderte einen Polschuhabstand von 66 mm, Polschuhe waren Zylinder vom Durchmesser des Magnetkerns, 92 mm. Bis 20 mm von der Achse ergab das ein auf 2% konstantes Feld.

Zur Messung der Hallspannung diente ein Drehspulgalvanometer von Hartmann & Braun mit 2,1 Ohm innerem Widerstand und einer Empfindlichkeit von etwa  $1,6 \text{ cm}/10^{-6} \text{ Volt}$  bei 200 cm Skalenabstand für den aperiodischen Grenzfall. Die Genauigkeit der Spannungsablesung betrug  $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$ . In den Meßkreis war ein Widerstand von 1 Ohm

<sup>1)</sup> Herrn Glasbläser H. Kühn danke ich für sorgfältige Hilfe beim Anfertigen der Küvetten.



geschaltet, an den durch doppelte Unterteilung mit zwei Stöpselrheostaten Spannungen von  $10^{-7}$  Volt aufwärts gelegt werden konnten. Diese Vorrichtung diente zur Kompensation der Spannung, die schon ohne Magnetfeld infolge unvollkommener Symmetrie zwischen den Hallelektroden herrscht. Die Kompensation dieser Spannung war aber nur dann nötig, wenn sie wesentlich größer war als die vom Magnetfeld hervorgerufenen Spannungen, die sich als unabhängig von der Kompensation erwiesen. Bei gleichzeitiger Messung von Hall-Effekt und magnetischer Widerstandsänderung wurde letztere durch Kompensation der Spannung mit derselben Anordnung und direkte Strommessung mit einem Milliampereometer bestimmt. Zu Versuchen, die nur der Widerstandsmessung galten, diente eine Brückenschaltung nach Thomson oder ein Kompensationsapparat in Verbindung mit einem Normalwiderstand.

Die Verwendung von *Wechselstrom* zu Messungen an konzentrierten Lösungen ist wegen des Fehlens der Polarisation ganz unnötig (vgl. Kraus III und IV).

Bei gutem Temperatenausgleich wurden für Stromlosigkeit nie mehr als  $10^{-6}$  Volt zwischen den Hall- oder den Spannungselektroden beobachtet.

3. *Bereitung der Substanz.* Nach den älteren Messungen über die Löslichkeit des Li (Ruff und Geisel, l. c.) sollte es möglich sein, eine Lösung wohlbekannter Konzentration zu erhalten, indem man bei beliebiger Temperatur von einer Li-Lösung  $\text{NH}_3$  abpumpt, bis der Dampfdruck dem für die gesättigte Lösung charakteristischen geringen Wert nahekommt, und die Lösung dann vom ausgeschiedenen Metall abgießt. Im Laufe dieser Arbeit erschien die genauere Untersuchung von Johnson und Piskur (l. c.), nach der die Löslichkeit mit sinkender Temperatur beträchtlich abnimmt. Dennoch behielt ich die unten beschriebene Methode zur Be-

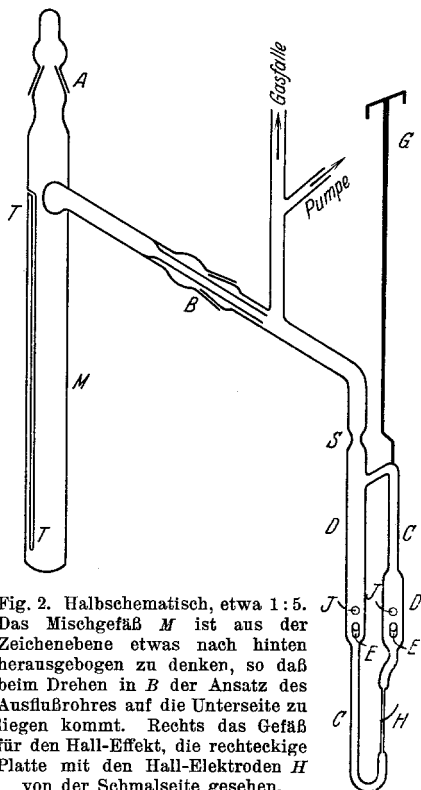


Fig. 2. Halbschematisch, etwa 1:5. Das Mischgefäß *M* ist aus der Zeichenebene etwas nach hinten herausgebogen zu denken, so daß beim Drehen in *B* der Ansatz des Ausflußrohres auf die Unterseite zu liegen kommt. Rechts das Gefäß für den Hall-Effekt, die rechteckige Platte mit den Hall-Elektroden *H* von der Schmalseite gesehen.

reitung der Lösung bei, da ich beim Abkühlen der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung nie eine Ausscheidung von Metall beobachtet habe, und da eine geringe Beimengung eines einigemal besser leitenden Materials, wie es metallisches Lithium für die untersuchte Substanz darstellt, auf die Leitfähigkeit nur einen unwesentlichen Einfluß hat.

Wasserfreies Ammoniak von Kahlbaum wird zur völligen Trocknung in einem kleinen Stahlzylinder über Natrium aufbewahrt. Von dort wird es zu Beginn des Versuchs etwa mit Atmosphärendruck in ein mit Kohlensäure-Aceton gekühltes Vorratsgefäß überdestilliert. Zur Entfernung letzter Gasspuren wird von dort etwa ein Zehntel des  $\text{NH}_3$  abgepumpt; auch das letzte Zehntel kommt wegen möglicher schwerflüchtiger Verunreinigungen nicht zur Verwendung. Ein Hg-Überlauf sichert gegen zu hohen Überdruck.

Lithium „in Würfeln“ von Kahlbaum wird unter reinem Benzol geschnitten, möglichst blank geschabt, über dem Schliff *A* (Fig. 2), aus dem trockener Stickstoff ausströmt, rasch mit Filtrierpapier getrocknet, und in das Gefäß *M* eingeworfen. Dann wird schnell evakuiert und so lange gepumpt, bis der Druck in *M* bei längerem Stehen nicht über  $\frac{1}{1000}$  mm steigt. Jetzt wird *M* mit Kohlensäure-Acetongemisch gekühlt und aus dem Vorratsgefäß Ammoniak eindestilliert, meist nur so viel, daß Li im Überschuß bleibt. Von der so bereiteten Lösung wird so viel abgepumpt, daß sie sicher überall an Li gesättigt ist. Zur Durchmischung der Lösung kann das ganze Gefäß *M* im Schliff *B* gedreht werden; außerdem liegt ein schaufelförmiger Rührer im Gefäß, der magnetisch angehoben werden kann. Das nach außen offene Röhrchen *T* dient zur Einführung eines Thermoelements für die Aufnahme von Abkühlungskurven. Nunmehr läßt man die bei  $-80^{\circ}$  gesättigte Lösung sich auf Zimmertemperatur erwärmen. Danach bleibt auch bei häufigem Durchmischen der Dampfdruck etwa 1 Stunde lang unter dem Gleichgewichtswert für die gesättigte Lösung trotz der mit steigender Temperatur zunehmenden Löslichkeit. Nach hinreichend konstanter Einstellung des Druckes wird noch einmal kurz abgepumpt, so daß der Druck momentan weit unter den Gleichgewichtswert sinkt, und das Gefäß im Schliff *B* so weit gedreht, daß die Lösung in die Meßapparatur, in Fig. 2 z. B. eine Küvette zur Bestimmung des Halleffekts, fließt. Schließlich wird die Apparatur mit trockenem Stickstoff von etwa 500 mm Druck gefüllt. Dadurch wird die Lösung vollends durch die Abschmelzstelle getrieben, und das Abschmelzen geschieht ohne Gefahr des Springens, auch wenn sich beim Erwärmen aus hängengebliebenen Tropfen metallisches Li abscheidet; dieses verbindet sich mit dem Stickstoff zu  $\text{Li}_3\text{N}$ , das Glas nicht angreift. Außerdem soll der äußere Überdruck die Bildung von Gas-

blasen in der Lösung hintanhaltend. Um das ganz zu verhindern, ist Kühlung auf möglichst tiefe Temperaturen, mindestens  $-80^{\circ}$ , erforderlich. Doch reichte die kurze zum Abschmelzen nötige Zeit fast immer aus, um einzelne kleine Bläschen entstehen zu lassen, die auch beim Kühlen nicht mehr verschwanden; sie bestehen also jedenfalls nicht nur aus  $\text{NH}_3$ -Gas. Daß sich in der Zeit von 2 bis 3 Minuten durch Zersetzung merkliche Mengen von  $\text{H}_2$  bilden, ist kaum anzunehmen, denn die konzentrierte Li-Lösung kann stundenlang bei Zimmertemperatur stehen, bis sich pro ccm Lösung 1 ccm Gas von Atmosphärendruck gebildet hat. Die Erklärung muß vielmehr in der ungewöhnlichen Trägheit der Einstellung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und Gasphase gesucht werden (Kraus VIII). Zur vollständigen Beseitigung jeder Wasserhaut werden die Versuchsgefäße vor Bereitung der Lösung im Vakuum bei  $400^{\circ}$  ausgeheizt, doch scheint diese wie andere Vorsichtsmaßregeln auf die Blasenbildung von wenig Einfluß. Jedoch wird bei sauberem Arbeiten die Glaswandung erst nach einiger Zeit benetzt<sup>1)</sup>, so daß Blasen wenigstens erkannt werden können. Gestützt auf die Messung von Johnson und Piskur (l. c.) gebe ich für die untersuchte Lösung ein Molverhältnis  $\text{Li} : \text{NH}_3 = 1 : (3,65 \pm 0,15)$  an, in das der nach diesen Autoren beim Abkühlen ausfallende Anteil des Li noch eingerechnet ist.

#### IV. Messungen.

1. Die *Dichte der Lösung* wurde durch direkte Volumenausmessung und Auswägung bestimmt. Es ergab sich bei  $+19^{\circ}$ :  $d = 0,477 \pm 0,006$  und bei  $-80^{\circ}$ :  $d = 0,495 \pm 0,006$ . Die gesättigte Lösung von Lithium in Ammoniak ist demnach, soweit bekannt, die leichteste bei gewöhnlicher Temperatur existierende Flüssigkeit. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient ergibt sich zu  $0,00036 \pm 10\%$ , also kleiner als ein Viertel von dem des reinen Ammoniaks in demselben Temperaturbereich (= 0,0016). Das Volumen der gesättigten Li-Lösung übertrifft demnach das der reinen Bestandteile bei  $-33^{\circ}$  pro Mol Li um  $39,5 \pm 2$  ccm. Bei  $-80^{\circ}$  und Vergleich mit festem  $\text{NH}_3$  wird der Volumenüberschuß pro Mol Li fast 50 ccm, hier übertrifft das Volumen der Lösung dasjenige der Bestandteile um 55%. Die Konzentration der Li-Atome in der gesättigten Lösung ergibt sich bei  $-80^{\circ}$  zu  $\mu_{\text{Li}} = 0,71 \cdot 10^{-2}$  Mol/cm<sup>3</sup>.

2. *Feste Verbindung.* Im Gegensatz zu Ruff und Zedner konnte ich für die gesättigte Lösung von Li einen wohldefinierten *Erstarrungspunkt* bei

<sup>1)</sup> Darin unterscheidet sich die gesättigte Li-Lösung vorteilhaft von den konzentrierten Na-Lösungen, die mit großer Geschwindigkeit an allen Glaswänden entlangkriechen.

—  $181^{\circ} \pm 3^{\circ}$  feststellen. Der größere Teil der Unsicherheit liegt dabei an der Eichung des Thermoelements. Die feste Substanz zeigt die gleiche kupferähnliche Farbe wie die Flüssigkeit und behält sie bis ins Gebiet des

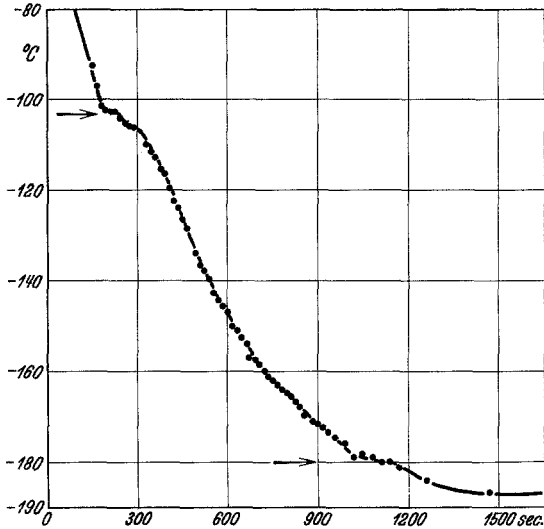


Fig. 3a. Abkühlungskurve einer Lösung von etwa 1 Li : 5  $\text{NH}_3$ . Kühlung mit flüssiger Luft unter Zwischenschaltung eines Glasmantels. Haltepunkte bei  $-102^{\circ}$  und  $-180^{\circ}$ .

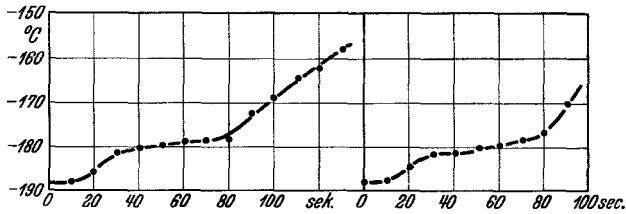


Fig. 3b.

Fig. 3c.

Fig. 3b und 3c. Erwärmungskurven einer Lösung von etwa 1 Li : 4  $\text{NH}_3$ . Nach Abkühlen durch direktes Eintauchen in flüssige Luft Erwärmung im freien Raum. Haltepunkt bei  $-180^{\circ}$ . Der weitere Verlauf der Kurve bis  $-50^{\circ}$  ist vollkommen glatt.

flüssigen Wasserstoffs bei. Wir haben es hier also mit einer festen *Verbindung* zu tun. Die Festlegung des Schmelzpunktes geschah zunächst durch Abkühlungs- und Erwärmungskurven. Fig. 3a zeigt die Abkühlungskurve einer zu etwa drei Viertel an Li gesättigten Lösung; diese wurde, zur Verlangsamung der Abkühlung von einem zweiten Glasgefäß umgeben, möglichst tief in flüssige Luft getaucht. Der Haltepunkt bei  $-100^{\circ}$  und

das anschließende flache Kurvenstück rührt von der Abscheidung des überschüssigen  $\text{NH}_3$  her. Außerdem zeigt sich aber einwandfrei eine Abflachung bei  $-180^\circ$ ; sie entspricht allerdings nur einer sehr geringen latenten Wärme, pro Mol  $\text{NH}_3$  noch nicht einem Zehntel der Schmelzwärme des reinen  $\text{NH}_3$ , wie ein roher Vergleich der beiden Halteperioden an Fig. 3a zeigt. Beachtet man noch, daß man nur bei Verwendung frischer flüssiger Luft und Vermeidung zu starker Wärmezuleitung von außen wesentlich unter  $-180^\circ$  kommen kann, so versteht man, daß Ruff und Zedner das Erstarren der Lösung nicht festgestellt haben. Noch deutlicher zeigt sich der Haltepunkt beim Wiedererwärmen. Die Fig. 3b und 3c sind an annähernd gesättigter Lösung aufgenommen, die im Gebiet von  $-100^\circ$  keine Spur einer Abflachung zeigte. Das Gefäß mit der Substanz war hier direkt in flüssige Luft getaucht, um tiefere Ausgangstemperaturen zu erhalten. Der Nullpunkt der Zeitachse entspricht dem Entfernen der Kühlung. Schließlich wurde das Schmelzen und Erstarren unmittelbar durch einen mit der Hand zu bewegenden Glasstab festgestellt, der nach Füllung des Gefäßes mit Stickstoff durch einen Schliff eingeführt wurde. Eindringende Luft störte nicht; denn die feste Substanz bleibt offen in flüssiger Luft tagelang blank. Beim Abkühlen war der Rührer  $2^\circ$  über dem angegebenen Schmelzpunkt ohne jeden Widerstand beweglich,  $1^\circ$  unter ihm jedoch schon vollkommen festgefroren. Beim Wiedererwärmen war  $1^\circ$  über dem Schmelzpunkt alles flüssig.

3. *Spezifischer Widerstand im flüssigen und festen Zustand.* Für den spezifischen Widerstand der gesättigten Li-Lösung ergab sich:

$$\rho = 0,64 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm} \begin{array}{l} + 3 \% \\ - 20 \% \end{array}$$

Aus mehreren Meßreihen an verschiedenen Gefäßen ist das der niedrigste gefundene Wert. Es ist berechtigt, gerade diesen auszuwählen, weil hier alle systematischen Fehler einen zu großen Widerstand vortäuschen<sup>1)</sup>. Aus demselben Grunde muß eine weitere Fehlergrenze nach unten zugelassen werden. Ihr Ausmaß ergibt sich daraus, daß bei zwei anderen Meßreihen 10 bzw. 20% höhere Werte des Widerstandes gefunden wurden. Die einzelne Probe zeigte den geringsten Wert ihres Widerstandes stets kurz nach dem Einfüllen.

<sup>1)</sup> Eine Auseinandersetzung mit einer Arbeit von F. Griengl, F. u. K. Steyskal, Monatsh. f. Chem. **63**, 394, 1934 kann deshalb unterbleiben. Diese Autoren finden für den spezifischen Widerstand der gesättigten Li-Lösung das Sechsfache des hier angegebenen Wertes. Bei der Na-Lösung kommen ähnliche Abweichungen gegen Messungen von Kraus vor.

Den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes konnte ich durch raschen Wechsel von Bädern der Temperaturen  $-80^{\circ}$  und  $-120^{\circ}$  (Pentanbad) zu  $-0,0002/\text{grad} \pm 50\%$  bestimmen. Die Leitfähigkeit zeigt also mit zunehmender Temperatur einen ganz geringen Anstieg.

Beim *Erstarren* der Lösung sinkt der Widerstand auf etwa ein Viertel des für die Flüssigkeit gefundenen Wertes. Für  $-190^{\circ}$  ergibt sich  $\rho = 0,133 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm} \pm 10\%$ . Bei der Fehlerbestimmung fiel der große *Temperaturkoeffizient* ins Gewicht; durch Mischen von flüssiger Luft verschiedener Zusammensetzung konnte dieser zu  $+0,02/\text{grad} \pm 50\%$  bestimmt werden. Abgesehen von einer langsamen Zunahme mit der ansteigenden Temperatur des Kühlmittels blieb der Widerstand der festen Substanz viele Stunden lang konstant.

Die auf den Gehalt an Li bezogene Äquivalentleitfähigkeit der Verbindung ergibt sich bei  $-190^{\circ}$  aus der vorliegenden Messung zu  $1,0 \cdot 10^7 \frac{1/\text{Ohm} \cdot \text{cm}}{\text{Mol}/\text{cm}^3}$ , also nahe gleich derjenigen im kompakten Metall bei gleicher Temperatur ( $= 1,08 \cdot 10^7 \frac{1/\text{Ohm} \cdot \text{cm}}{\text{Mol}/\text{cm}^3}$ <sup>1)</sup>). Für die gesättigte Lösung bei  $-80^{\circ}$  lauten die entsprechenden Zahlen  $2,2 \cdot 10^6$  und  $2,46 \cdot 10^6$ .

**4. Halleffekt der gesättigten Lösung bei  $-80^{\circ}$ .** Versuche an zehn verschiedenen Proben von gesättigter Li-Lösung erbrachten als sicheres Ergebnis nur die Ungleichung:  $|R| < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec.}$  Nach Gleichung (3), S. 745 folgt daraus die Konzentration der Elektronen  $\mu_{\text{el}} > 0,42 \cdot 10^{-2} \text{ Mol pro cm}^3$ , das ist 60% der Atomkonzentration des Li. Eine genauere Messung war wegen störender Nebeneffekte unmöglich; diese waren oft erstaunlich konstant und kommutierten ziemlich gut mit Strom oder Feldstärke, im Gegensatz zu Störungen, die andere Autoren bei Messung des Halleffekts in Flüssigkeiten gefunden haben. Von einem wirklichen Halleffekt unterschieden sich im vorliegenden Falle die Störeffekte durch weitgehende Unabhängigkeit vom Betrag des Stromes und des Feldes; auch waren sie für jede Küvette vollkommen anders. Die Ursache liegt vielleicht in der Verschiebung von Bläschen oder von Bereichen etwas verschiedener Konzentration, von der die Leitfähigkeit ja sehr stark abhängt. Zur Festlegung der angegebenen Grenze dienten vier Versuche an drei verschiedenen Küvetten, bei denen die Störeffekte verhältnismäßig gering waren.

Über die Festlegung der oberen Grenze hinaus erlauben es die Messungen bei gemeinsamer Betrachtung, einen negativen Halleffekt mit  $R = -1 \cdot 10^{-3}$

<sup>1)</sup> Nach den Messungen von W. Meissner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. 7, 775, 1930, interpoliert.

bis  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$  als wahrscheinlich zu bezeichnen, doch ist dieses Ergebnis zu ungewiß, um weiter davon Gebrauch zu machen.

Zwei Messungen an verdünnten, etwa 1 normalen Lösungen zeigten, daß die Störeffekte hier mindestens proportional der Primärfeldstärke vergrößert sind. Damit war nach Gleichung (1), S. 745 die Auffindung des Halleffektes aussichtslos, selbst wenn die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit beim Verdünnen nur auf einer Verminderung der Zahl, nicht aber der Beweglichkeit der freien Elektronen beruhte.

5. Halleffekt der festen Verbindung. Nach Auffindung der festen Verbindung wurde der Halleffekt an dieser untersucht. Die Fig. 4a und 4b

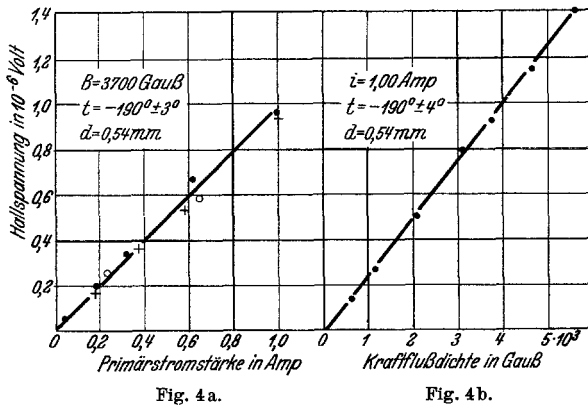


Fig. 4a und 4b. Hall-Effekt der festen Verbindung im „normalen“ Zustand.

zeigen die an einer 0,54 mm dicken Platte gefundene Hallspannung in Abhängigkeit von Stromstärke und magnetischer Kraftflußdichte. Jeder Punkt wurde durch Mitteln über die vier beim Kommutieren von Strom und Feld gemessenen Werte erhalten. Die Unsymmetrie der Ablesungen war bei den dargestellten Messungen bis 1 Amp. stets kleiner als 10%. Bei höheren Stromstärken war Symmetrie und Reproduzierbarkeit stärker gestört, wohl infolge von Stromwärme in den dünnen Zuleitungsdrähten. Die Punkte, Kreuze und Kreise in Fig. 4a entsprechen verschiedenen Meßreihen von 40 bzw. 10 Stunden Zeitabstand. Zwischen der ersten und zweiten Reihe war die Substanz außerdem für 1 Minute aus dem Kühlgefäß entfernt worden. Die Abweichung der Mittelwerte der einzelnen Reihen liegt unter 5%; nicht größer war der Einfluß einer Temperaturänderung von  $6^\circ$ .

Als Mittelwert ergibt sich:

$$R = -1,38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec} \pm 10\%$$

Daraus folgt nach Gleichung (1), S. 745 eine mittlere Beweglichkeit der Leitungselektronen von  $1,04 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$  und nach Gleichung (3) eine Konzentration von  $\mu_{\text{El}} = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/cm}^3$ .

Zur Berechnung der Atomkonzentration nehmen wir eine Volumenverringerung von 5% beim Erstarren an; es wurde kein Anzeichen dafür beobachtet, daß sie besonders groß wäre. Dann ergibt sich unter Zugrundelegung des Molverhältnisses 1:3,65 die Atomkonzentration  $\mu_{\text{Li}} = 0,76 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/cm}^3$ . Nach den Löslichkeitsbestimmungen von Johnson und Piskur (l. c.) ist jedoch anzunehmen, daß sich beim Abkühlen ein Teil des Li kompakt abgeschieden hat<sup>1)</sup> und daß der Verbindung etwa das Molverhältnis von 1:4,0 zukommt. Dann wird  $\mu_{\text{Li}} = 0,71 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/cm}^3$ . Die Übereinstimmung zwischen der mittels des Halleffektes bestimmten Elektronendichte und der Atomkonzentration ist also ausgezeichnet<sup>2)</sup>.

Eine *Änderung* des *Widerstandes* mit dem Magnetfelde konnte nicht beobachtet werden; sie muß bei 5000 Gauß kleiner sein als 1:5000.

6. Ein merkwürdiges *Verhalten* zeigt die untersuchte Verbindung bei *Temperaturen unter*  $-190^{\circ}$ .

a) *Spezifischer Widerstand*. Beginnt man zur Herabsetzung der Temperatur die flüssige Luft abzupumpen, so beobachtet man zunächst, dem positiven Temperaturkoeffizienten entsprechend, ein Abnehmen des Widerstandes. Als bald tritt aber eine sprunghafte Zunahme auf, die sich in manchen Fällen noch einmal wiederholt. Dazwischen zeigt sich immer wieder die stetige Abnahme des Widerstandes mit der sinkenden Temperatur. Beim Endzustand von  $-215^{\circ} \pm 4^{\circ}$  wurden 1,1- bis 1,5mal höhere Widerstände beobachtet als bei  $-190^{\circ}$ . Bei allmählichem Wiedererwärmen steigt der Widerstand bis zur Erreichung der Siedetemperatur der flüssigen Luft gleichmäßig um rund 25% an, um dann wieder beinahe sprunghaft auf den Ausgangswert zurückzugehen. Diese plötzliche Abnahme des Widerstandes, in einem Fal'e auch der jähe Anstieg beim Abkühlen,

<sup>1)</sup> Der durch die Beimengung von kompaktem Li zur Verbindung entstehende relative Fehler im experimentellen Wert der Leitfähigkeit und der Hallkonstante ist kleiner als der relative Betrag der Verunreinigung. Der Beweis dieser Behauptung beruht auf den Tatsachen, daß 1. der gemessene Halleffekt ebenso wie der des reinen Li dem theoretischen Wert entspricht, und 2. die Äquivalentleitfähigkeit des Li im reinen Metall und in der Verbindung etwa gleich sind. — <sup>2)</sup> Bei Benutzung der Formel der klassischen Elektronentheorie wird  $\mu_{\text{El}}$  etwa 20% größer als  $\mu_{\text{Li}}$ , was offenbar nicht richtig sein kann. Die Diskrepanz liegt eben außerhalb der Fehlergrenze.



war mit einem klirrenden Geräusch verbunden. Meist bekommt das Gefäß Sprünge. Es geht also hier eine Volumenänderung vor sich.

Dieser Sachverhalt kann durch die Annahme gedeutet werden, daß die Substanz im Bereich von  $-200^{\circ}$  eine Umwandlung erleidet, bei der eine beträchtliche Zunahme der Dichte erfolgt. Dabei entstehende Risse und Lücken sind eine hinreichende Ursache für den erhöhten Widerstand, ohne daß über den wahren spezifischen Widerstand eine Aussage möglich wäre.

So wird auch verständlich, daß der spezifische Widerstand bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs ( $-252,8^{\circ}$ ) an einer Probe dreimal, an einer anderen zehnmal so groß gefunden wurde, wie in flüssiger Luft. Zwischen dem Siedepunkt des  $H_2$  und seinem Tripelpunkt ( $-259,2^{\circ}$ ) wurde wieder ein reproduzierbarer, negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes beobachtet; es ist:  $\rho_{258}/\rho_{252} = 0,61$ .

b) *Halleffekt*. Im Gegensatz zum Widerstand ist die Hallspannung, die nach Gleichung (3), S. 745 außer von den Materialkonstanten nur von

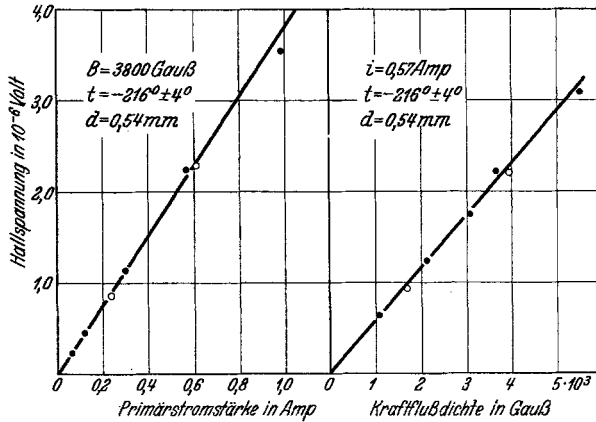


Fig. 5 a und 5 b. Halleffekt der bei tiefsten Temperaturen beständigen Phase; man beachte den gegen Fig. 4 im Verhältnis 5 : 2 verkleinerten Spannungsmaßstab.

der mittleren Dicke des Leiters abhängt, gegen Sprünge und Inhomogenitäten wenig empfindlich, solange sich diese während der Messungen nicht ändern. In der Tat ließ sich eine Hallkonstante für  $-216^{\circ} \pm 4^{\circ}$  einwandfrei festlegen, und zwar gilt:  $R = -5,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec} \pm 10\%$  (Fig. 5 a und 5 b). Der Temperaturkoeffizient von  $R$  ist sowohl bei  $-190^{\circ}$  wie bei  $-215^{\circ}$  kaum größer als 1% und läßt keinesfalls den Unterschied um den Faktor 4 zwischen  $-190$  und  $-215^{\circ}$  als einfachen

Temperaturgang deuten. Der Übergang zwischen den beiden Zuständen ist reproduzierbar: zwischen den in Fig. 5a und 5b durch Punkte und Kreise dargestellten Messungen lagen 24 Stunden; in dieser Zeit war die Substanz auf  $-188^{\circ}$  erwärmt worden und hatte bei  $-190^{\circ}$  den normalen Halleffekt gezeigt (dargestellt in Fig. 4a durch die Kreise). Die Rückkehr des Halleffektes auf den Ausgangswert erfolgt beim oder nach dem Wiedererwärmen anscheinend ebenso sprunghaft wie die des (scheinbaren) spezifischen Widerstandes.

In einem besonderen Fall, wo die Substanz von  $-252^{\circ}$  auf  $-190^{\circ}$  erwärmt wurde, trat die Rückverwandlung überhaupt nicht mehr ein. Der Widerstand blieb auf dem Doppelten des richtigen Wertes. Die Hallkonstante war  $R = -4,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$ , also mehr als dreimal so groß wie sonst bei dieser Temperatur, aber unter Berücksichtigung eines Temperaturkoeffizienten in guter Übereinstimmung mit dem bei  $-216^{\circ}$  gefundenen Wert. Damit ist die Existenz von zwei Phasen, die sich mit Verzögerung umlagern, erwiesen.

c) Ein besonderes Kennzeichen der neuen Phase ist eine beträchtliche magnetische Widerstandsänderung. In Fig. 6 sind zwei Meßreihen dargestellt.

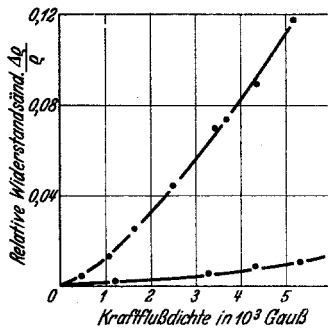


Fig. 6. Magnetische Widerstandsänderung der bei tiefsten Temperaturen beständigen Phase. Die flache Kurve bei etwa  $-205^{\circ}$ , die steile bei  $-252,8^{\circ}$

Bei  $-252,8^{\circ}$  sind die Widerstandsänderungen für eine gegebene Probe bis auf 1% reproduzierbar. Beim Tripelpunkt des  $\text{H}_2$  gab eine Kraftflußdichte von 3700 Gauß eine Widerstandszunahme von 17%.

Die Probe, die sich beim Erwärmen auf  $-190^{\circ}$  nicht in die normale Modifikation zurückverwandelt hatte, zeigte bei dieser Temperatur eine gut meßbare magnetische Widerstandszunahme von 0,4% bei 4000 Gauß.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### V. Über die Struktur der festen Verbindung und der Lösung.

Eine Extrapolation der Löslichkeitskurve des Li führt für  $-180^{\circ}$  ungefähr auf ein Molverhältnis  $\text{Li} : \text{NH}_3 = 1 : 4$ . Für die feste Verbindung bietet sich also zwanglos die Formel  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ . Im Anschluß an die Vorstellungen von Kraus und Biltz (vgl. Abschnitt I, § 5) über die Erdalkaliammine nehmen wir an, daß diese Verbindung aus einem Gitter von Kom-

Tabelle 1.

Temperatur:	- 80	- 190	- 215	- 252,8	Centigrad
	193	83	58	21	Grad abs.
Spezifischer Widerstand	0,64	0,133	etwa 1,5 <sup>1)</sup>	etwa 4 <sup>1)</sup>	$\cdot 10^{-4}$ Ohm $\cdot$ cm
Relativer Fehler im Widerstand . . . . .	20 %	10 %	—	—	
Temperaturkoeffizient des Widerstandes . . .	- 0,02 %	+ 2 %	+ 2 %	+ 8 %	pro Grad
Hallkonstante . . . . .	$ R  < 2,5$ ( $R = -1,5?$ )	- 1,38 (- 4,9 instabiler Zustand)	- 5,4	—	$\cdot 10^{-8}$ cm <sup>3</sup> /Amp.sec
Relativer Fehler in der Hallkonstante . . . .	—	10 %	10 %	—	
Temperaturkoeffizient des Halleffektes . . .	—	< 1 %	etwa -1% <sup>2)</sup>	—	pro Grad
Magnetische Wider- standsänderung für 4000 Gauß . . . .	—	< 0,02 % (0,4 % instabiler Zustand)	2%	7,4 %	
Relativer Fehler in der magnetischen Wider- standsänderung . . . .	—	—	50%	für ein- zelne Probe 3%	
Temperaturkoeffizient der magnetischen Widerstandsänderung	—	—	-10%	-30%	pro Grad

Schmelzpunkt der Verbindung:  $- 181^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ,  
 Dichte der Lösung bei  $- 80^{\circ}$ :  $0,495 \pm 1,5 \%$ ,  
 Ausdehnungskoeffizient zwischen  $- 80^{\circ}$  und  $+ 20^{\circ}$ :  $0,00036 \pm 10 \%$ .

plexionen  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$  aufgebaut ist, zwischen denen die Valenzelektronen so frei wie im Alkalimetall selbst beweglich sind. Was aber für die Erdalkaliverbindungen nur Hypothese war, ist jetzt für die neue Verbindung  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  durch die Messung des spezifischen Widerstandes, seines positiven Temperaturkoeffizienten und besonders des Halleffektes bei  $- 190^{\circ}$  gut fundiert.

Dagegen läßt der höhere Wert des Halleffektes für die unter  $- 200^{\circ}$  beständige Phase schließen, daß hier nicht mehr alle Elektronen frei sind; die große magnetische Widerstandsänderung erinnert an Halbleiter.

<sup>1)</sup> Die Werte sind keine Materialkonstanten, sondern durch Schrumpfung entsteht. — <sup>2)</sup> Das negative Zeichen bedeutet Abnahme des Betrages des Halleffektes mit steigender Temperatur.

Das Verhältnis der Widerstände der gesättigten Lösung des Li und der festen Verbindung beim Schmelzpunkt ergibt sich durch Extrapolation zu 1:4,1; von dieser Größenordnung ist die Widerstandszunahme beim Schmelzen reiner Metalle. Die Schmelzwärme ist außerordentlich klein; die Farbe bleibt unverändert. Alles spricht dafür, daß die *gesättigte Lösung des Li in NH<sub>3</sub>* als die *geschmolzene Verbindung Li (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>* zu betrachten ist.

Die Auffassung von Benoit (vgl. S. 748) erhält so eine neue Stütze. Das Gegenargument von Kraus, die Überschreitung des ganzzahligen Molverhältnisses, ist nicht mehr entscheidend, nachdem in neuerer Zeit sogar kristallisierte Verbindungen, besonders intermetallische, bekanntgeworden sind, die nur bei einer gewissen Abweichung von den stöchiometrischen Verhältnissen existenzfähig sind<sup>1)</sup>. Gewiß kann der Standpunkt vertreten werden, daß man die Bezeichnung „chemische Verbindung“ Systemen mit ganzzahligem Molverhältnis vorzubehalten hat. Unsere Auffassung von der *Struktur* der gesättigten Lösung wird dadurch nicht berührt. Wir nehmen an, daß wie bei der festen Verbindung *alle* Elektronen frei beweglich sind, während die NH<sub>3</sub>-Moleküle von den Li-Ionen festgehalten werden. Demnach werden 4 NH<sub>3</sub>-Moleküle von dem positiven Li-Ion mit größerer Energie gebunden als von dem negativen Elektron.

Die an der Flüssigkeit experimentell gesicherte untere Grenze von 60% für den freien Anteil der Elektronen ist mit dieser Annahme in Übereinstimmung und würde auch ohne Kenntnis des festen Körpers die Krausschen Vorstellungen eines Gleichgewichts zwischen freien und solvatisierten Elektronen für die *gesättigte* Lösung des Li unwahrscheinlich machen.

Betrachten wir die Verbindung Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als ein alkaliähnliches Metall, so schließt sie sich in mancher Hinsicht der Reihe der Alkalien nach dem Cäsium an:

1. Sie hat den tiefsten Schmelzpunkt.

2. Die bisher rätselhafte Volumenzunahme bei der Bildung der Lösungen und der festen Verbindung erscheint hier als Folge der bekannten Tatsache, daß zwischen dem Ionen- und Atomvolumen eine Differenz — auch Elektronenraum genannt<sup>2)</sup> — besteht, die in der Reihe der Alkalien von 11 ccm beim Li auf 40 ccm beim Cs anwächst. Nach Biltz<sup>3)</sup> ist allgemein das Volumen eines Amminions recht genau gleich der Summe der Volumina des Zentralions und der angelagerten NH<sub>3</sub>-Moleküle. Sei *Z* die Volumen-

<sup>1)</sup> Z. B.: E. Zintl u. A. Harder: ZS. f. phys. Chem. (A) **154**, 63ff., 1931.

— <sup>2)</sup> W. Biltz, Raumchemie fester Stoffe. S. 207. Leipzig 1934. —

<sup>3)</sup> Ebenda S. 332 ff.

zunahme bei der Bildung von 1 Mol der Verbindung und  $E$  der Elektronenraum, so gilt:

$$\begin{aligned} V_{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+} &= 4 V_{\text{NH}_3} + V_{\text{Li}^+} = 80 \text{ cm}^3 \text{ (berechnet),} \\ V_{\text{Li}(\text{NH}_3)_4} &= 4 V_{\text{NH}_3} + V_{\text{Li}} + Z = 140 \text{ cm}^3 \text{ (gemessen),} \\ V_{\text{Li}} &= V_{\text{Li}^+} + E_{\text{Li}} = 11 \text{ cm}^3 \text{ (gemessen).} \end{aligned}$$

Durch Subtraktion der ersten Gleichung von der zweiten und Addition der dritten folgt:

$$V_{\text{Li}(\text{NH}_3)_4} - V_{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+} = E_{\text{Li}(\text{NH}_3)_4} = E_{\text{Li}} + Z = 60 \text{ cm}^3.$$

Das „Komplexmetall“  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  hat also ein größeres Ionenvolumen als alle echten Metalle und dementsprechend einen größeren Elektronenraum. Die Volumenzunahme beim Entstehen der festen oder flüssigen Verbindung (gesättigten Lösung) ist die Differenz der Elektronenräume des Komplexmetalls und des Lithiums.

Die vorliegende Arbeit wurde von Herbst 1932 bis Sommer 1934 auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Prof. Dr. J. Franck, ausgeführt, dem ich größten Dank schulde. Den Assistenten des Instituts, vor allem Herrn Dr. W. Kröbel, danke ich für viele experimentelle Ratschläge. Besonders verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. K. Glusius für Überlassung von flüssigem Wasserstoff aus dem Physikalisch-Chemischen Institut und Beratung für Arbeiten bei tiefen Temperaturen.

*Göttingen*, II. Physikalisches Institut der Universität.