

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 28. Juni 1928

(Sonderabdruck aus dem Akademischen Anzeiger Nr. 17)

An die Akademie ist die folgende vorläufige Mitteilung gelangt:
»Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen von Lithiumsilikaten im festen Zustande.« Von Franz Raaz (Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Wien).

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von Herrn Prof. E. Dittler, Vorstand des Mineralogischen Institutes der Universität Wien, in Angriff genommen, auf Grund einer Subvention der Akademie der Wissenschaften in Wien, wofür auch an dieser Stelle der ergebenste Dank ausgesprochen sei.

Unter Zugrundelegung der Ergebnisse einer Arbeit von F. M. Jaeger und H. S. van Klooster über das binäre System $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, die man wohl als die beste und einwandfreieste Untersuchung über dieses Gebiet bezeichnen darf, wurden nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeitsmessung Untersuchungen in diesem System angestellt.

Die in diesem binären System vorkommenden Verbindungen, Lithiummetasilikat $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, Lithiumdisilikat $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ und das Orthosilikat $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, wurden nach den üblichen Methoden der Mineralsynthese hergestellt, wobei Sorge getragen wurde, daß die Reaktion zwischen den beiden Komponenten bei tiefer Temperatur möglichst vollständig bewirkt wurde und nur zur endgültigen Homogenisierung das Sinterprodukt im Tammann-Ofen, beziehungsweise im Platintiegel in einem Platinwiderstandsofen (Heraeus-Ofen) niedergeschmolzen wurde. Auf dieselbe Weise wurde auch die eutektische Mischung zwischen Meta- und Orthosilikat hergestellt und der Untersuchung zugänglich gemacht.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden so ausgeführt, daß der Widerstand des Mineralpulvers in Kaolin-Quarztrögen von parallel-pipedischem Fassungsraum zwischen Platinelektroden bestimmt wurde. Die eine Elektrode nahm die Bodenfläche des Widerstandsgefäßes ein, die andere wurde auf das eingepreßte Pulver aufgesetzt und zur Vermeidung von Rißbildung im Sinterkuchen während der ganzen Versuchsdauer unter Druck gehalten. Die Eigenleitung des leeren Troges auch bei den höchsten Messungstemperaturen war unmerklich. Der Widerstand wurde nach

Wheatstone'schen Nullmethode mit einer Walzenbrücke von Hartmann und Braun unter Verwendung von Wechselstrom und Telephon bestimmt. Den Wechselstrom lieferte ein Universalinduktorium mit Quecksilberunterbrecher.

Die Erhitzung des Versuchskörpers wurde im vertikal gestellten Heraeus-Ofen vorgenommen.

Ein dicht dem Versuchskörper aufsitzendes Thermoelement zeigte jeweils die Temperatur an, bei der die betreffende Messung ausgeführt wurde.

Es ergab sich folgendes Resultat:

Beim Lithiummetasilikat stieg die Leitfähigkeit mit der Temperatur kontinuierlich an; ein starkes Anwachsen konnte erst 150° unter dem Schmelzpunkt festgestellt werden. Als Schmelzpunkt wurde der von F. M. Jaeger und van Klooster angegebene (1201° C.) angenommen.

In großen Zügen steht das Verhalten dieser Verbindung im Einklang mit den Erfahrungen, die man bei anderen festen Elektrolyten gemacht hat, nur ist die Leitfähigkeit beträchtlich besser.

Ein durchaus abweichendes Verhalten zeigte sich bei der Untersuchung des Li-Orthosilikats (dessen Schmelzpunkt von obgenannten Autoren zu 1256° angegeben wurde), bei dem schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur (nämlich bei etwa 650°) ein starkes Anwachsen der Leitfähigkeit zu verzeichnen war.

Die Messung der Leitfähigkeit als Temperaturfunktion wurde sowohl bei Erhitzungsversuchen als auch bei der Abkühlung vorgenommen und es darf wohl zugunsten der Versuchsanordnung angesehen werden, daß die entstandenen Diskrepanzen die üblichen Meßfehler keineswegs überschreiten. Um jedoch von vornherein jeden Zweifel zu beheben, möchte ich meinen Auswertungen und Schlußfolgerungen stets die Erhitzungskurven zugrunde legen. Dies um so mehr, als sonst der Einwand erhoben werden könnte, daß bei höherer Temperatur freiwerdendes Li_2O sich mit überschüssigem Sauerstoff zu einem Superoxyd verbindet und letzteres die Elektroden angreift. Nach visueller Beobachtung zeigte sich jedoch, daß nach Erhitzung bis auf Temperaturen weit oberhalb des merklichen Anstieges der Leitfähigkeit ein Angriff der Elektroden nicht stattgefunden hatte.

Die typische Rosafärbung, die dem Platin in feiner Verteilung in Silikatschmelzen eigen ist, trat immer erst dann ein, wenn die zu untersuchende Substanz tatsächlich bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wurde und längere Zeit mit dem Elektrodenmaterial in Kontakt gehalten wurde.

Die Untersuchung des Eutektikums ergab, daß es sich bei der Leitfähigkeit im Eutektikum um ein additives Verhalten der Komponenten handelt: Die Leitfähigkeitskurve als Tem-

peraturfunktion nimmt in ihrem Verlauf eine Mittelstellung zwischen der des Meta- und Orthosilikats ein.

Wenngleich es im gegenwärtigen Stande der Untersuchung verfrüht erscheint, eine gesicherte theoretische Ableitung der Verhältnisse zu geben, so darf doch darauf hingewiesen werden, daß im Gegensatz zu anderen Silikaten die beiden Lithiumsilikate ein ausgezeichnetes Leitvermögen bei höheren Temperaturen besitzen. Es liegt nahe, diese selektive elektrolytische Leitung durch das Li-Ion im Krystallgitter zu erklären.

Die moderne Atomtheorie nimmt ja an, daß der Wirkungsbereich des Lithiumions klein ist und dieses eine große Diffusionsgeschwindigkeit im festen Krystallverbände besitzt. Ferner wissen wir, daß die Leitfähigkeit fester Stoffe zum größten Teil dadurch zu erklären ist, daß einzelne Ionenarten mit besonders großer Geschwindigkeit durch das Krystallgitter hindurch diffundieren können. Dies wird unterstützt durch die in jedem Krystall vorhandenen Gitterporen. In Erweiterung dieser Auffassung kann man auch als solche Poren die von W. L. Bragg und anderen gefundenen Kanäle in Orthosilikaten auffassen.

Mit diesen Überlegungen wäre einerseits zu erklären, daß die Lithiumsilikate an und für sich besser leiten als die analogen Alkalisilikate (das Li-Ion diffundiert besser als die äquivalenten Kationen) und andererseits, daß das Orthosilikat so wesentlich größere Leitfähigkeit aufweist als das Metasilikat.

Es liegt nahe, für das Lithiumorthosilikat das Vorhandensein einer Kanalstruktur zu vermuten, während diese bei den Metasilikaten nicht so wahrscheinlich ist.

Im übrigen wäre schließlich der Unterschied der Leitfähigkeit dieser beiden Silikate auch aus einem Unterschied der valenzchemischen Kräfte zu deuten.

Diese Überlegungen, die exakt quantitativ nur für Einkristalle Gültigkeit besitzen, lassen sich in ihrer qualitativen Auswirkung auch auf Krystallitenaggregate übertragen.

Ich beabsichtige, dieses eigenartige Verhalten der beiden Lithiumsilikate durch röntgenographische und reaktionskinetische Untersuchungen zu ergänzen.