

lären Reihe von Teilbanden aufgebaut ist. Die Regelmässigkeiten der Phosphoreszenz sind viel mehr ausgeprägt und übersichtlich, wenn die Emission in ihre Teilbanden getrennt wird. Die gefundenen zahlreichen Gesetzmässigkeiten werden gewiss zur Klärung der Lumineszenzerscheinungen von Gelatine-Farbstoffphosphoren beihelfen.

Die Arbeit wurde mit den Mitteln der Rockefeller Foundation vollendet, für die wir unseren besten Dank aussprechen. Bei den Untersuchungen war uns Frl. E. Urbán, G. Bános und Herr A. Csaplak beihilflich, auch Ihnen danken wir recht herzlich.

Szeged, Institut für Experimentalphysik der Franz Joseph Universität. 1939. April.

Mitteilung a. d. Institut f. Experimentalphysik d. Kgl. Ung. Franc-Josef Universität. Szeged.

Direktor: Prof. Dr. P. FRÖHLICH

Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphoren.

von LUDWIG GOMBAY.

1. Einleitung.

Die festen gelatinösen Farbstofflösungen wurden bisher in Bezug auf Emission, Absorption und Polarisation untersucht.¹

¹ E. Wiedemann: *Wied. Ann.* 34, 449, 1888; A. Carelli u. P. Pringsheim: *Zschr. f. Phys.* 17, 287, 1923; A. Carelli u. P. Pringsheim: *Zschr. f. Phys.* 18, 317, 1923; P. Fröhlich: *Zschr. f. Phys.* 35, 193, 1925; S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin: *Zschr. f. Phys.* 35, 920, 1926; E. Gaviola u. P. Pringsheim: *Zschr. f. Phys.* 43, 384, 1927; Fröhlich P.: *Math. és Termud. Ért.* XLVII, 80, 1930; P. Fröhlich: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged*, 4, 1, 1934; Fröhlich P.: *Math. és Termud. Ért.* LII, 789, 1935; Mischung I.: *Math. és Termud. Ért.* LVII, 1933; H. Mischung: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged* VI, 2—3, 1938; P. Pringsheim: *Fluorescenz u. Phosphorescenz*, 1928.

Um zur Aufdeckung des Mechanismus' der Lumineszenz näher zu kommen, schien es für sehr nötig die Leitfähigkeit der Phosphore zu prüfen. Die Wichtigkeit dieser Frage ist auch aus den Berichten über Lenard-Phosphoren bekannt.²

In dieser Arbeit untersuchte ich die Leitfähigkeit der festen Gelatinephosphoren in Zusammenhang mit der Temperaturänderung.

2. Untersuchsvorrichtung.

Die Gelatine-Farbstoffphosphoren sind keine gute Leiter, und so musste ich bei meinen Untersuchungen recht kleine Stromstärken messen. Dementsprechend benützte ich ein

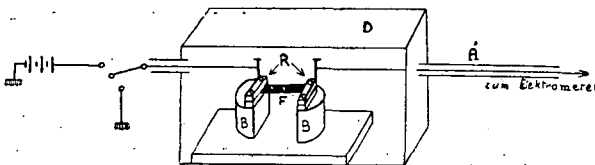


Fig. 1.

Lindemann Elektrometer von grosser Empfindlichkeit, Stromstärken von 10^{-14} Amp. waren ganz gut zu messen. Die gebrauchte grösste Empfindlichkeit war 400 mm/ 1 Volt. Die Stromstärke wurde aus der Auffüllungsgeschwindigkeit in der bekannten Weise berechnet. Die gebrauchte Messvorrichtung ist in Fig. 1. zu sehen.

Wegen den kleinen Stromstärken musste für gute Isolierung und möglichst Ausschaltung aller äusserer Störungen gesorgt werden, wozu Eernsteinisolation (*B*), geschirmte Leiter (*A*), und ein den Phosphor (*F*) enthaltender schirmender Kasten (*D*) diente. Die zur Untersuchung gebrauchten Phosphorplatten³ waren 10 mm lang, 2 mm breit und 0.1 mm dick. Um

² P. Lenard u. Sem Saeland: Ann. d. Phys. 28, 476, 1909; B. Gudden u. R. Pohl: Zschr. f. Phys. 2, 181, 1920; B. Gudden u. R. Pohl: Zschr. f. Phys. 4, 206, 1921; B. Gudden u. R. Pohl: Zschr. f. Phys. 5, 176, 1921; K. Göggel: Ann. d. Phys. 67, 301, 1922; E. Rupp: Ann. d. Phys. 70, 391, 1923; B. Gudden u. R. Pohl: Zschr. f. Phys. 21, 1, 1924; B. Gudden: Lichtelektrische Erscheinungen, 1928.

³ Die Bereitung der Platten siehe bei Fröhlich P.: Math. és Termud. Ért. XLVII. 80, 1930.

am Ende des Phosphors an der oberen und unteren Seite dieselbe Spannung anzubringen, wurde er an beiden Enden zwischen zwei-zwei Kupferplatten (R) gefestigt. Die für den Stromkreis in Betracht kommende Länge der sämtlichen Gelatineplatten ist durch die fixe Entfernung derselben bestimmt. Die Breite der Platten war wegen der Präzision des zum Ausschneiden bereiteten Messers immer dieselbe, die Dicke derselben schwankte ± 0.005 mm. Das eine Ende des Phosphors wurde mit dem Elektrometer verbunden, an das andere Ende kam oder der positive, oder der negative Pol einer Akkumulatorbatterie (positive bzw. negative Spannung), der andere Pol des Akkumulators wurde, wie allgemein üblich, geerdet. Sollte die Untersuchung bei konstanter Temperatur ober der Zimmertemperatur, oder bei gleichmässiger Temperaturerhöhung geschehen, so wurde der ganze schirmende Kasten in einen elektrischen Heitzofen getan, dessen Erwärmung vorher geprüft wurde. Die Pünktlichkeit der gleichmässigen Erwärmung war $\pm 0.5^\circ \text{C}/\text{min}$. Für konstante tiefe Temperaturen kam der Phosphor in ein doppelwandiges Gefäss, das mit festem Kohlenstoff oder mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilber-, bzw. mit einem Pentantermometer gemessen, die unmittelbar in der Nähe des Phosphors waren.

3. Messergebnisse.

a) Grundlegende Erfahrungen:

Die Leitfähigkeit der festen Gelatinephosphorenen hängt bei Zimmertemperatur ($+ 22^\circ \text{C}$) von der Konzentration ab. Die Ergebnisse hierüber sind in Figur 2. und Tabelle 1. zusammengefasst.

Tabelle 1.

| $^{10}\log.$ Konzentration | leere Gelatin. | -3.5 | -3.0 | -2.5 | -2.25 | -2.0 | -1.5 | -1.0 |
|--|----------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur. Einheit: 10^{-13} Amp. | 3.65 | 5.39 | 11.79 | 12.74 | 14.02 | 14.49 | 18.03 | 53.40 |

Die Konzentration ist in gr Farbstoff/ cm^3 trockene Gelatine gegeben. Die Leitfähigkeit wächst bei Zimmertemperatur mit der Konzentration, aber nicht gleichmässig. Leere Gela-

tine leitet den Strom am wenigsten, bei der Konzentration $10^{-2.25}$ gr/cm³ ist die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration am kleinsten, die Leitfähigkeits-Kurve hat hier einen Inflexionspunkt. Es ist bemerkenswert, dass die Phosphoremission bei dieser Konzentration am intensivsten ist.³

Die einzelnen Phosphorplatten zeigen trotz derselben Konzentration, derselben Grösse und Form, in ihrer Leitfähigkeit eine gewisse Verschiedenheit, die aber nicht gar zu gross ist, und von der inneren inhomogenität der Gelatinplatten herrührt. Für die Struktur des Phosphors sind im grossen Masse die Umstände des Erstarrens der Gelatine massgebend, deswegen wurden die sämtlich gebrauchten Platten von verschiedener Konzentration zur selben Zeit am selben Orte bereitet.

Bei konstanten Temperaturen ober 40° C zeigt der Phosphor eine gewisse Leitfähigkeit, die er aber mit der Zeit verliert. Die Leitfähigkeit verschwindet um so schneller, je höher die Temperatur der Phosphorplatte ist. In der Umgebung von +100° C verschwindet die Leitfähigkeit binnen einigen Minuten, bei 50° C binnen einer halben Stunde, bei 40° C binnen anderthalb Stunde.

Unterhalb 40° C bis zur Zimmertemperatur verliert der Phosphor bei konstant gehaltener Temperatur sein Leitvermögen nicht gänzlich, sondern nur bis zu einem von der Temperatur abhängigen Minimum, und diese minimale Leitfähigkeit behält er dann.

Es ist in Bezug auf die Leitfähigkeit durchaus nicht gleichgültig, wie der Phosphor auf eine höhere Temperatur gebracht wird, ob er rasch, oder sukzessive erwärmt wird, zu dieser Frage kommen wir in Abschnitt *b*) noch zurück.

Bei konstanter Temperatur unterhalb der Zimmertempe-

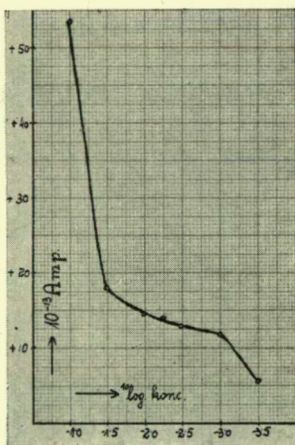


Fig. 2.

³ Fröhlich P.: Math. és Termud. Ért. LII, 789, 1935.

ratur verschwindet die Leitfähigkeit des Phosphors ebenfalls, und zwar recht schnell. In einem Raum von -30°C ist nach einer Minute vom uhrsprünglichen Strom kaum mehr etwas zurückgeblieben. Die tiefen Temperaturen beeinflussen das Leitvermögen des Phosphors also, wie die höheren, beide wirken vernichtend darauf. Doch zeigt sich hier eben so, wie bei der Absorption,⁵ ein wichtiger Unterschied. Bringt man

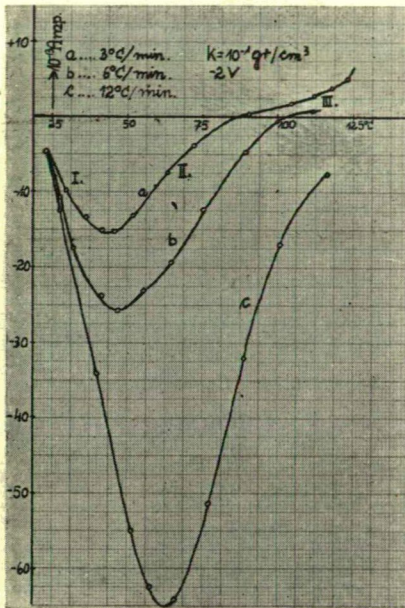


Fig. 3.

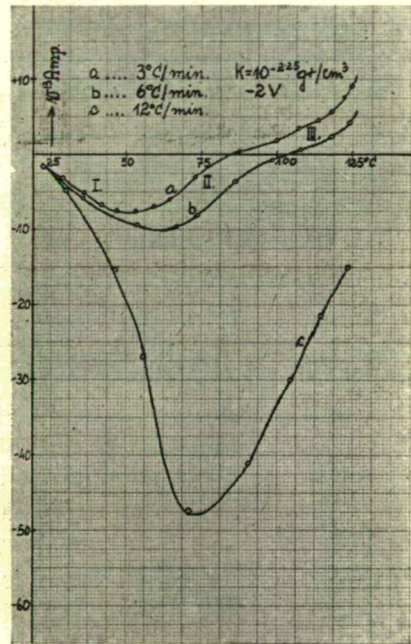


Fig. 4.

nämlich den Phosphor nach Erwärmen wieder auf Zimmertemperatur, so zeigt er auch hier keine Leitfähigkeit mehr. Die Wirkung der tiefen Temperaturen ist hingegen nicht bleibend. Wenn man den Phosphor nach Abkühlen wieder auf Zimmertemperatur bringt, gewinnt er seine Leitfähigkeit nach gewisser Zeit zurück. Man könnte sagen, dass der Prozess der Temperatureinwirkung auf Absorption und Leitfähigkeit gleichfalls ober der Zimmertemperatur irreversibel, unter ihr aber reversibel ist.

⁵ Mischung I.: Math. és Termtud. Ért. LVII. 1938.

b) Die Wirkung der negativen Spannung bei gleichmässiger Temperaturerhöhung.

Wie schon oben erwähnt, kann man zu den einzelnen Temperaturen keine bestimmte Leitfähigkeit angeben, da letztere sehr davon abhängt, unter wofür einen Umständen der Phosphor auf die fragliche Temperatur gebracht wurde. Das Resultat ist überraschend, wenn man das Leitvermögen des Phosphors während gleichmässiger Temperaturerhöhung misst.

In Fig. 3. sind die sich auf die grösste untersuchte Konzentration 10^{-1} gr/cm³ beziehenden Messergebnisse, in Fig. 4. die auf $10^{-2,25}$ gr/cm³ zusammengefasst, letztere ist die Konzentration des am besten fosforeszierenden Phosphors. Der Strom ist mit der Spannung -2 Volt hergestell, *a, b, c*, Kurven zeigen die Stromintensität bei 3, 6, bzw. 12° C/min Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit. Bei sämtlichen Kurven ist zu sehen, dass die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur zuerst rasch zunimmt (I. Teil), dann nach einem Maximum rasch abnimmt (II. Teil), schliesslich bekommt sie nach Schneiden der Abszisse eine entgegengesetzte Richtung, in der sie zuerst langsam, dann rascher zunimmt (III. Teil). Bei derselben Konzentration wird das Maximum der Leitfähigkeit mit wachsender Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit grösser, die zu den *a, b, c* Kurven gehörenden Maxime M_a, M_b, M_c , sind also der Reihe nach grösser, was auch aus Tabelle 2. zu sehen ist. Ausserdem verschieben sich diese Maxime mit grösserer

Tabelle 2.

| Konzentration | Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur. 10^{-13} Amp. | M_a 10^{-13} Amp. | T_a C° | t_a C° | M_b 10^{-13} Amp. | T_b C° | t_b C° | M_c 10^{-13} Amp. | T_c C° | t_c C° |
|---------------------------------|---|-----------------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|----------|-----------------|
| 10^{-1} gr/cm ³ | 5·3 | 15·3 | 43·5 | 82 | 26·25 | 45·5 | 102 | 65 | 63·5 | nicht erreicht. |
| $10^{-2,25}$ gr/cm ³ | 1·3 | 7·5 | 50 | 85 | 10 | 64 | 104 | 46·2 | 79 | nicht erreicht. |

Geschwindigkeit der Temperierung gegen grössere Temperaturen, das heisst die den Maximen M_a, M_b, M_c , entsprechende T_a, T_b, T_c , Temperaturen sind der Reihe nach grösser (Tab. 2.). Ebenso verschieben sich auch die Nullpunkte der entsprechen-

den Kurven gegen höheren Temperaturen, dass heisst, die Temperaturen t_a, t_b, t_c , wo die Kurven die Abszisse schneiden, sind auch der Reihe nach grösser. (Tab. 2.)

Nun ist fraglich, ob sich mit Erweitern des III. Teiles der Kurven nicht noch neuere Maxime und Minime zeigen würden. Ein weiteres Erhöhen der Temperatur ist nicht möglich, die Phosphorplatten verändern sich bei höheren Temperaturen. Man musste die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung verkleinern, so kamen die Extremwerten der Kurve

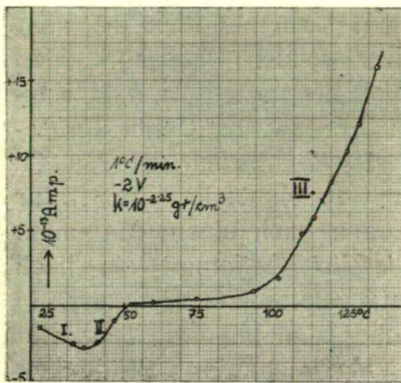


Fig. 5.

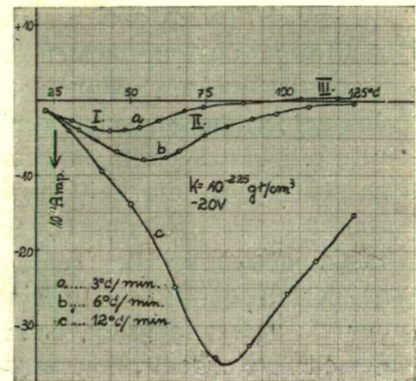


Fig. 6.

und ihr Schnittpunkt mit der Abszisse zu kleineren Temperaturen, und der III. Teil der Kurve konnte in Verhältniss zu dem I. und II. Teil beträchtlich vergrössert werden. Wie aus Fig. 5. zu sehen ist, wo die Temperaturerhöhung mit $1^\circ\text{C}/\text{min}$ geschah, zeigten sich im dritten Teil der Kurve keine weitere Wendungspunkte, sondern nach Erreichen des Maximums bei $T=38^\circ\text{C}$, und des Schnittpunktes bei $t=52^\circ\text{C}$, läuft die Kurve steil hinauf.

Gibt man dem Phosphor eine grössere äussere Spannung, z. B. -20 Volt , so ist die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur dieselbe, wie bei -2 Volt , die Stromintensität ist also der Spannung proportional. Bei gleichmässiger Temperaturerhöhung zeigen die Kurven eine ähnliche Struktur (Fig. 6.), wie bei kleinen Spannungen. Es zeigen sich wieder alle drei typische Teile, nur ist im dritten Teile die Stromintensität nicht

nur relative, sondern absolut kleiner, als bei -2 Volt. (In Fig. 6. bedeuten die Einheiten zehnmahl grössere Intensitäten, als in den Figuren 2, 3, 4, und 5.)

c) *Die Wirkung positiver Spannung bei gleichmässiger Temperaturerhöhung:*

Es wurden die oben beschriebenen Versuchen auch mit positiver Spannung durchgeführt. In Fig. 7. sind die Resultate für 2 Volt zu sehen. In den ersten zwei Teilen verhalten sich die Kurven ebenso, wie bei negativer Spannung, nur liegen sie dem Vorzeichen der Spannung entsprechend in der positiven Halbebene. Im dritten Teil aber wird die Richtung der Intensität in Vergleich zu den ersten zwei Teilen nicht ent-

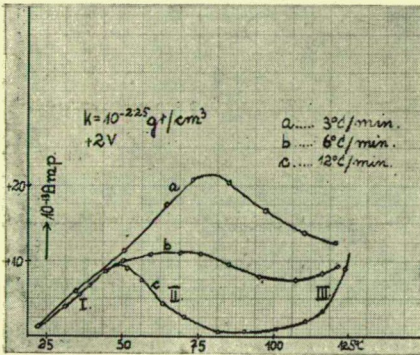


Fig. 7.

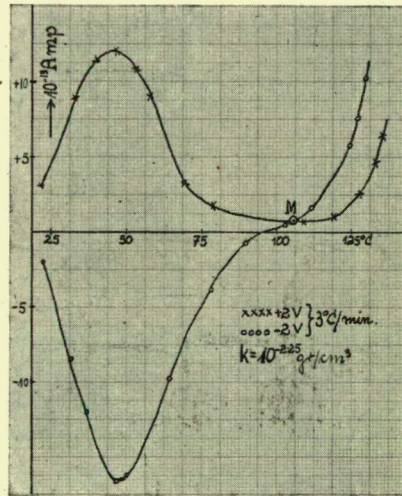


Fig. 8.

gegengesetzt, sondern die Kurve erreicht ein Minimum, und nacher wächst die Stromstärke wieder in derselben Richtung. Bei grösseren positiven Spannungen, wie $+20$ Volt, sind die Kurven wieder denen bei -20 Volt ähnlich, für die Richtung des Stromes sind auch hier alle Bemerkungen, die sich auf 2 Volt bezogen haben, gültig.

Vergleicht man die bei positiver und negativer Spannung gewonnenen Resultate miteinander (Fig. 8.), so sieht man die wichtige Tatsache, dass im III. Teile der Kurven die Richtung des Stromes bei negativer Spannung positiv ist, also den ersten zwei Teilen entgegengesetzt. Bei positiver Spannung hingegen

ist die Richtung des Stromes immer positiv. So entsteht im dritten Teile der Kurven immer ein Strom von positiver Richtung, ganz gleich ob die Spannung positiv oder negativ ist. Das Minimum der Kurve bei der positiven Spannung ist nicht selektiv, und so bilden die zu den entgegengesetzten Spannungen gehörenden Kurven im III. Teile einen Schnittpunkt, M, (Fig. 8.), das heisst, es findet sich eine Temperatur, bei der

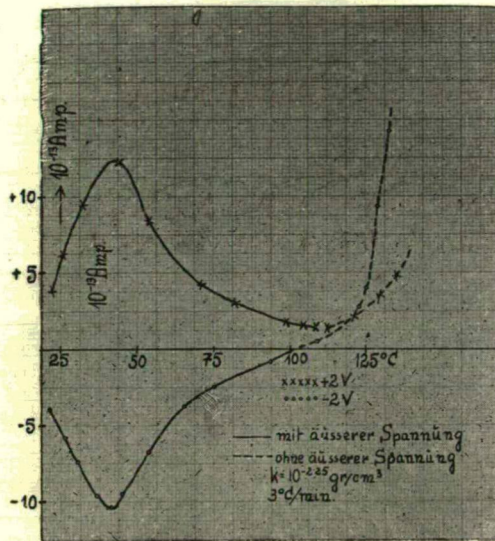


Fig. 9.

die nach Richtung entgegengesetzte Spannungen denselben Strom erzeugen.

d) *Das Entstehen einer neuen Elektromotorischen Kraft bei gleichmässiger Temperaturerhöhung.*

Wie wir oben sahen, wächst der Strom bei negativer Spannung im III. Teile der Kurve seiner ursprünglichen Richtung entgegengesetzt. Dies ist nur so zu verstehen, wenn man annimmt, dass die äussere Spannung ihre Rolle teilweise oder ganz verliert, und der entgegengesetzte Strom wird von einer neuen elektromotorischen Kraft verursacht. Weitere Untersuchungen bestätigten diese Voraussetzung. Nimmt man nämlich, nachdem man den dritten Teil der Kurve erreicht hat, die

äussere Spannung vom Phosphor herunter, so verschwindet der Strom nicht, sondern im Gegenteil, er wächst mit der gleichmässigen Temperaturerhöhung weiter. Aus Fig. 9. ist zu sehen, dass der Strom sich nach Ausschaltung der Spannung — ganz gleich, ob die Spannung positiv oder negativ ist — weiter vergrössert, und zwar eben so, als wenn die Spannung vorhanden ist. Um zu entscheiden, ob die neue Elektromotorische Kraft durch die äussere Spannung oder durch die gleichmässige Temperaturerhöhung verursacht ist, wurde der Phosphor auch ohne jegliche äussere Spannung temperiert. Es war kein Strom zu konstatieren, allein die Temperaturerhöhung erzeugt also keine innere Elektromotorische-Kraft. Hält man den Phosphor bei Zimmertemperatur unter Spannung, so bemerkt man anfangs zwar eine kleine Schwankung in der Stromintensität, aber nach beiläufig einer halben Stunde entsteht eine Gleichgewichtslage. Zum Entstehen der neuen Elektromotorischen-Kraft sind also beide, äussere Spannung und Wirkung der Temperatur notwendig.

Um zu entscheiden, von wo an die neue Elektromotorische-Kraft infolge der oben erwähnten zwei Ursachen vorhanden ist, nahm ich die äussere Spannung nebst gleichmässiger Temperaturerhöhung bei gewissen Temperaturen vom Phosphor herab. Im I. Teil der Intensitätskurven zeigte sich nach Ausschalten der äusseren Spannung niemals eine messbare Stromintensität, hier kann also von einer neuen Elektromotorischen-Kraft keine Rede sein. Schaltet man die äussere Spannung im II. Teil der Kurve aus, so bekommt man immer einen Strom, dessen Richtung bei positiver Spannung der ursprünglichen Stromrichtung entspricht, bei negativer Spannung der ursprünglichen Stromrichtung entgegengesetzt ist. Dieser Strom ist um so intensiver, bei je grösserer Temperatur die Ausschaltung der äusseren Spannung geschieht. An der Grenze des II. und III. Teiles, oder diese überschreitend ergibt sich mit Abschalten der äusseren Spannung eine Kurve, die sich der mit Spannung erhaltenen sozusagen ganz stetig anschliesst.

Bringt man den Phosphor von Zimmertemperatur ohne Übergang schnell auf eine dem II. Teile der Kurve entsprechende Temperatur, so ist es genügend ihn eine ganz kurze Zeit ($\frac{1}{2}$ Min) der äusseren Spannung aussetzen, der so er-

reichte Strom ist stärker, als wenn man den Phosphor unter ständiger Spannung gehalten mit gleichmässigem Erwärmen auf dieselbe Temperatur gebracht hätte.

Nimmt man von einer rasch erwärmten Phosphorplatte die negative Spannung weg, so zeigt sich bei weiterer gleichmässiger Temperierung — solange man im Temperaturintervall des II. Teiles ist — ein schnell verschwindender, der Richtung nach dem ursprünglichen Strom entsprechender „Nachstrom“. Nach Verschwinden dieses Stromes zeigt sich die neue Elektromotorische-Kraft im Auftreten eines entgegengerichteten Stromes. Die neue innere Spannung zeigt sich also auch dann, wenn der Phosphor rasch auf die Temperatur des II. Kurventeiles gebracht wird. Die Resultaten hierüber sind in Tabelle 3. und 4. zusammengefasst.

Tabelle 3.

| Temperatur in C° | Mit -2 V Spannung | | | | | Ohne äussere Spannung | | | | | | | | |
|---|---|-----|------|------|------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|-------|----|
| | 22 | 30 | 40 | 50 | 54 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | |
| Stromintensität bei der Platte Nr. I. Einheit: 10^{-13} Amp. | -34 | -55 | -107 | -140 | -133 | +1.5 | +2 | +3 | +3.8 | +4.8 | +5.7 | +8.5 | +11.5 | |
| Stromintensität bei der Platte Nr. II. Einheit: 10^{-13} Amp. | Momentan in einen Raum von 54° C getan: | | | | | -147 | -8.5 | -7.5 | -4 | -1 | +1 | +2 | +3 | +4 |

Tabelle 4.

| Temperatur in C° | Mit -2 V Spannung | | | | | | | Ohne äussere Spannung | | | | | | |
|--|---|-----|-----|------|------|-----|-----|-----------------------|-----|------|-----|------|-----|----|
| | 22 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 74 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | |
| Stromintensität bei der Platte Nr. III. Einheit: 10^{-13} Amp. | -34 | -58 | -92 | -116 | -107 | -80 | -68 | +4.5 | +5 | +6.5 | +8 | +10 | +13 | |
| Stromintensität bei der Platte Nr. IV. Einheit: 10^{-13} Amp. | Momentan in einen Raum von 74° C getan: | | | | | | | -206 | -21 | -3 | +2 | +3.5 | +5 | +6 |

In der I. Reihe der Tabelle 3. sind die zu den einzelnen Temperaturen gehörenden Stromintensitäten während gleichmässiger Temperaturerhöhung zu sehen, wenn die äussere negative Spannung am Anfang des II. Teiles der Kurve (54° C) ausgeschaltet wird. Die II. Reihe zeigt die Stromintensitäten, wenn der Phosphor von Zimmertemperatur momentan in

einen Raum von 54°C gebracht, dann eine halbe Minute lang der äusseren Spannung ausgesetzt wird, und nach Ausschalten der Spannung der Strom bei weiterer gleichmässiger Temperaturerhöhung gemessen wird.

Die Tabelle 4. erlaubt einen ähnlichen Vergleich, nur ist hier die äussere Spannung bei einer Temperatur (74°C), die der Mitte des II. Teiles der Kurve entspricht, ausgeschaltet worden.

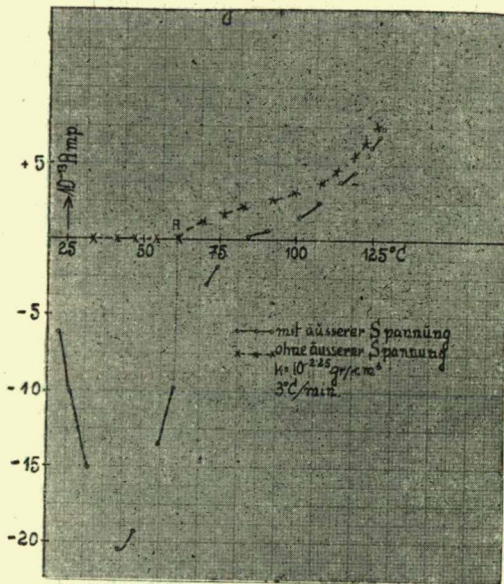


Fig. 10.

Aus Tabelle 3. ist zu sehen, dass die Differenz in der Intensität des Stromes, den man bei gleichmässiger bzw. bei momentaner Erwärmung auf 54°C erhält: $-147 + 133 = -14$, bei 74°C aber nach Tabelle 4: $-206 + 68 = -138$ ist. Die Differenz ist also in der Mitte des II. Teiles der Kurve viel grösser, als am Anfange desselben. Ausserdem ist bei höheren Temperaturen auch der positive „Nachstrom“ viel grösser.

Bei positiver äusserer Spannung hingegen ist nach Ausschalten der Spannung ein „Nachstrom“ nicht zu konstatieren,

weil bei positiver Elektromotorischer-Kraft der primär Strom, der eventuelle „Nachstrom“, und der durch die neue Elektromotorische-Kraft erzeugte Strom, alle dieselbe Richtung haben.

Man bekommt von der neuen Elektromotorischen-Kraft eine bessere Übersicht, wenn man am Phosphor — während gleichmässiger Temperierung — die äussere Spannung immer 2 Minuten lange ein und wieder ausschaltet. Fig. 10. zeigt, dass bei Anwesenheit der äusseren Spannung die neue Elektromotorische-Kraft sich beiläufig in der Mitte des II. Teiles der Kurve (Punkt A) meldet. Da die zwei Kurven immer näher zu einander rücken, sieht man, dass die äussere Spannung immer mehr in den Hintergrund kommt, und der Strom wird in

seinem grössten Teile von der neuen Elektromotorischen-Kraft erzeugt.

e) *Die Wirkung der gleichmässigen Temperaturerhöhung.*

Eine Phosphorplatte, die schon einmal auf höhere Temperatur gebracht wurde, zeigt bei Zimmertemperatur keine Leitfähigkeit, unabhängig davon,

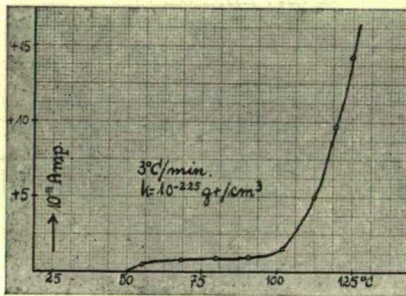


Fig. 11.

ob sie beim Erwärmen unter einer Spannung war, oder nicht. Bringt man jetzt die Temperatur der Phosphorplatte mit gleichmässigem Wärmen wieder über die Zimmertemperatur, so zeigt sich nur bei höheren Temperaturen eine bedeutsamere Leitfähigkeit.

In Fig. 11. ist die Leitfähigkeit einer Platte dargestellt, die auf 120° C erwärmt, dann abgekühlt wurde, und jetzt mit 3° C/min Geschwindigkeit wieder gleichmässig erwärmt wird. Man sieht, dass unter 50° C überhaupt keine Leitfähigkeit vorhanden ist, zwischen 50° und 100° C ist sie klein, und nur über 100° C wächst sie schnell heran.

Bei konstanter tiefer Temperatur verliert der Phosphor seine Leitfähigkeit ebenfalls. Bringt man ihn aber jetzt wieder auf Zimmertemperatur, so leitet er den Strom wieder, und während dieser Steigung der Temperatur zeigt sich die innere,

also neu auftretende Elektromotorische-Kraft ebenso, wie bei den gleichmässigen Erwärmungen ober der Zimmertemperatur.

4. Die Deutung der Ergebnissen.

Um die beschriebenen Erscheinungen zu erklären, kann man von einer spezifischen Leitfähigkeit, und deren Änderung im gewöhnlichen Sinne nicht sprechen, eben so wenig, wie bei Gasen, oder bei lichtelektrischer Leitung. Spricht man also hier von einer Leitfähigkeit, oder von einer Leitfähigkeitsänderung, das bedeutet nur soviel, dass man bei den gegebenen Bedingungen das Verhältniss der angewendeten Spannung und der Stromstärke angibt. Und schaltet man die äussere Elektromotorische-Kraft aus, so kann man aus der gemessenen Stromstärke auf die neue auftretende Elektromotorische-Kraft schliessen.

Alle Kurven zeigen drei aufeinander folgende Prozesse: zuerst wächst die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur (I. Teil); dann nimmt sie ab (II. Teil) und schliesslich nimmt sie wieder zu (III. Teil). Im I. und II. Teile fällt die Richtung des Stromes mit der Richtung der äusseren positiven oder negativen Spannung zusammen. Im III. Teile zeigt sich im Strome der negativen und der positiven Spannung ein wichtiger Unterschied, der letztere behält nämlich seine Richtung, der Strom der negativen Spannung aber wendet seine Richtung im III. Teile um, er ist hier positiv, so dass im III. Teile der Strom der positiven und auch der der negativen Spannung in positiver Richtung wächst.

Die beschriebenen Vorgänge können mit den lichtelektrischen Erscheinungen analog aufgefasst werden, nur wird die Energie dem Phosphor hier nicht als Licht, sondern als Wärme überbracht.⁶ Gudden und Pohl führte um die lichtelektrischen Erscheinungen zu erläutern den Begriff des negativ primären, des positiv primären und des secundären Stromes ein. Machen wir aus diesen auch bei unseren Erscheinungen einen Gebrauch, so können wir folgendes sagen. Im I. Teile der Kurven werden im Phosphor durch die absorbierte Wärme-

⁶ B. Gudden: Lichtelektrische Erscheinungen, 142, 1928.

energie Elektronen frei gemacht. Diese Elektronen geben den negativen primär Strom, und da ihre Zahl mit zunehmender Temperatur grösser wird, deswegen steigt die Stromintensitätskurve anfangs immer. Sind durch die frei gewordenen Elektronen im Phosphor schon viele Lücken entstanden, so werden diese von einem Teil der weiterströmenden Elektronen zugefüllt, und darum nimmt die Stromkurve im II. Teile ab. Dieses Abnehmen ist durch den positiven primären Strom verursacht. Der III. Teil der Kurven, wo die Intensität des Stromes wieder steigt, entsteht dadurch, dass beim Wegrücken der Elektronen im Phosphor eine positive Ladung zurückbleibt, und diese erzeugt die neue Elektromotorische-Kraft,⁷ durch welche der sekundäre Strom entsteht. So ist es leicht zu verstehen, warum die Stromrichtung im III. Teile der Kurven immer positiv ist, ganz gleich, ob die äussere Spannung positiv oder negativ ist. Die äussere Spannung hat in diesem Intervalle keine bedeutende Rolle mehr, um so weniger, da der Phosphor seine Leitfähigkeit — wenigstens im Bezug auf die äussere Spannung — bis dahin schon ganz verlohrt. Dies ist auch aus Fig. 10. zu sehen. Die Kurven der Stromintensität mit und ohne äussere Spannung kommen im III. Teil immer näher zueinander. Je grösser die neue Elektromotorische-Kraft, um so kleiner ist die Teilnahme der äusseren Spannung im Stromerzeugen.

Die übrigen Gesetzmässigkeiten können folgender Weise erklärt werden. Im I. Teile ist die Zahl der losgelösten Elektronen nicht nur der Temperatur, sondern auch der Geschwindigkeit des Erwärmens proportional, also eigentlich der Intensität der dem Phosphor übergebenen Wärmeenergie. Ähnliches wurde bei dem lichtelektrischen-Leiten konstatiert, dort war auch die Zahl der losgerissenen Elektronen der Lichtintensität proportional. So ist es zu verstehen, dass die Stromintensität und deren Maximum mit der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung wächst. Die raschere Wärmeübertragung kann bei derselben Temperatur in der Zeiteinheit eine grössere Zahl von Elektronen losreissen. Das Maximum wird mit rascherem Er-

⁷ Goldmann bemerkte bei alkoholischer Eosinlösung durch lichtelektrische Wirkung das Entstehen einer neuen Elektromotorischen-Kraft. Ann. d. Phys. 27, 449, 1908.

wärmen bei einer höheren Temperatur, aber in der Zeit eher erreicht.

Gibt man in die leere Gelatine Farbstoff, so nimmt die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur mit der Konzentration zu, die Elektronen des Farbstoffes nehmen also im Strome auch Teil.

Der Phosphor verliert bei konstanter höherer Temperatur seine Leitfähigkeit, wenn er durch gleichmässiges Erwärmen, oder auch momentan auf die gewisse Temperatur gebracht wird. Es ist dabei auch gleichgültig, ob der Phosphor beim Erwärmen unter Spannung war, oder nicht. Aus alldem ist zu schliessen, dass der Phosphor durch ordnende Einwirkung der Wärme in eine stabile Gleichgewichtslage kommt, die nur ein neuerer Wärmezufuhr stören kann. Durch diesen ordnenden Prozess wird die Leitfähigkeit vernichtet. Die Vorgänge spielen sich bei momentanem Erwärmen binnen kürzerer Zeit ab, und auch die Extremwerten sind grösser.

Bringt man einen unter Spannung stehenden Phosphor momentan auf eine solche Temperatur, bei der er, wenn es sich um gleichmässiges Erwärmen handelt, einen grossen Primärstrom zeigen würde, dann ergibt sich beim Ausschalten der Spannung ein Strom, wir nennen ihn „Nachstrom“, dessen Richtung mit der des originalen Stromes zusammenfällt. Diesen Strom kann man der Trägheit der Elektronen zuschreiben, der Induktion ähnlich. Dieser Strom tritt nämlich immer dann auf, wenn ein grosser primär Strom unterbrochen wird.

Meine hier beschriebenen Resultate zeigen also, dass bei Gelatine-Phosphoren durch Absorption von ausschliesslicher Wärmeenergie Elektronen frei werden, dann zeigt sich ein ordnender Prozess, zwischen dessen durch positiven Raumladungen eine neue Elektromotorische-Kraft erscheint. Die Wärmeeinstrahlung hat hier eine ähnliche Rolle, wie bei Kristallen das Licht.⁸

⁸ P. Pringsheim: Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, 180, 1928; B. Guden: Lichtelektrische Erscheinungen, 142, 128.

5. Zusammenfassung.

Die Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphore wurde bei konstanter Temperatur und bei gleichmässiger Temperaturänderung untersucht. Es ergaben sich folgende Resultate:

1. Bei Zimmertemperatur wächst die Leitfähigkeit mit der Konzentration des Farbstoffes.

2. Bei höherer oder niedrigerer konstanter Temperatur verliert der Phosphor seine Leitfähigkeit binnen kurzer Zeit. Dieser Prozess ist gegen höhere Temperaturen irreversibel, bei tieferen hingegen reversibel.

3. Wird die Temperatur gleichmässig erhöht, so wächst die Leitfähigkeit zuerst, erreicht ein Maximum, dann nimmt sie ab, und schliesslich wird sie infolge einer neuen inneren positiven elektromotorischen Kraft wieder grösser.

Mit zunehmender Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung wird die Leitungsfähigkeit auch grösser und die Extremwerte der Leitungsfähigkeit-Temperatur-Kurven verschoben sich gegen grössere Temperaturen.

Die Erscheinungen sind theoretisch einfach zu deuten.

Vorstehende Arbeit wurde im Institut für Experimentalphysik der Franz Joseph Universität mit den Mitteln der Rockefeller Foundation vollendet. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Paul FRÖHLICH möchte ich auch an dieser Stelle für die freundliche Anregung, ständiges Interesse und vielen wertvollen Ratschlägen herzlichst danken. Auch Frl. Dr. H. MISCHUNG spreche ich für manche Beihilfe bei meiner Arbeit meinen besten Dank aus.

Szeged, Institut für Experimentalphysik der Franz Joseph Univ. 1939. April.