

**2. Über den Einfluß des Druckes
auf die elektrische Leitfähigkeit bei Tellur;
von Bengt Beckman.**

Die eigentümlichen Erscheinungen bei der elektrischen Leitfähigkeit des Tellurs sind zuerst von A. Matthiessen und M. v. Bose¹⁾ studiert worden. Ein Tellurdraht, der von Zimmertemperatur aus langsam erhitzt wurde, zeigte zuerst einen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Bei etwa 80° C. erreichte der Widerstand einen Maximalwert und nahm bei noch höherer Temperatur stetig ab; der Temperaturkoeffizient ist also negativ geworden. Bei Abkühlung aber zeigt sich der Widerstand als eine ganz andere Funktion der Temperatur als vor der Erwärmung. Der Temperaturkoeffizient ist jetzt immer negativ und der Wert des Widerstandes bei Zimmertemperatur ist viele Male höher als der Anfangswert. Bei nochmaliger langdauernder Erhitzung bis zu etwa 200° C. wurde das Maximum in der Richtung tieferer Temperaturen verschoben.

Diese interessanten Ergebnisse sind von F. Exner²⁾ bestätigt worden. Der spezifische Widerstand des Tellurs ist nach ihm in hohem Maße von der Behandlung des Materials abhängig.

A. Gunz und W. Broniewski³⁾ haben die Widerstandsmessungen bei Tellur über das Intervall -200° bis $+400^{\circ}$ C. ausgedehnt. Außer einem Widerstandsmaximum bei 50° C. haben sie eine Unstetigkeit bei 380° C. beobachtet, welche sie einer Strukturveränderung zuschreiben.

1) A. Matthiessen u. M. v. Bose, Pogg. Ann. 115. p. 353. 1862.

2) F. Exner, Pogg. Ann. 158. p. 625. 1876.

3) A. Gunz u. W. Broniewski, Compt. rend. Paris 147. p. 1474. 1908; Journ. de chimie physique 7. p. 464. 1909.

W. Haken¹⁾ untersucht im Zusammenhang mit Messungen über die Thermokraft des Tellurs die elektrische Leitfähigkeit von Tellurstäbchen, die nach dem Schmelzen mit verschiedener Geschwindigkeit abgekühlt worden sind. Nach Haken würde es zwei Modifikationen Te_α , Te_β mit dem Umwandlungspunkt $+354^\circ$ C. geben. Oberhalb dieser Temperatur ist Te_β stabil, unterhalb derselben Te_α . Te_α hat bei Zimmertemperatur die Leitfähigkeit $\sigma = 170$ (Ohm·cm)⁻¹; wird jedoch Te_α bis 250° C. erhitzt und langsam abgekühlt, sinkt die Leitfähigkeit bis etwa $\frac{1}{10}$ von diesem Wert. Die Leitfähigkeit des Te_β ist etwa $\sigma = 4$ (Ohm·cm)⁻¹; durch Erhitzung und langsame Abkühlung wird auch diese bis $\frac{1}{12}$ σ heruntergebracht.

In dem Kältelaboratorium von H. Kamerlingh Onnes habe ich²⁾ zwei Tellurplatten bei niedrigen Temperaturen untersucht. Die erste, bei der die Leitfähigkeit $\sigma_{17^\circ} = 5,1$ (Ohm·cm)⁻¹ war, hatte bis -253° C. einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Bei der anderen mit $\sigma_{17^\circ} = 10$ (Ohm·cm)⁻¹ war der Temperaturkoeffizient positiv bis -220° C., wo sie ein Widerstandsminimum zeigte.

Nach E. Cohen und J. Kröner³⁾ hat das Tellur zwei Modifikationen, Te_A und Te_B ; zwischen diesen besteht ein dynamisches Gleichgewicht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt stark ab, wenn die Temperatur sinkt.

Paule Collet⁴⁾ hat versucht, den Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit des Tellurs zu messen. Für Drucke unter 3—4 Atm. erhielt sie sehr variierende Resultate, was sie Kontaktfehlern zuschreibt; wenn der Druck gesteigert wurde, war der Widerstand in einem gewissen Druckgebiet konstant, um bei höheren Drucken stark abzunehmen. Da Angaben über die Größe der Drucke fehlen, kann man den Druckkoeffizienten aus ihren Angaben nicht berechnen. Die Beobachtungen sind also nur qualitativ.

1) W. Haken, Ann. d. Phys. 32. p. 291. 1910.

2) H. Kamerlingh Onnes und B. Beckman, Communications, Leiden, No. 132d. 1912.

3) E. Cohen u. J. Kröner, Zeitschr. f. phys. Chemie 82. p. 587. 1913.

4) P. Collet, Compt. rend. Paris 156. p. 943. 1913.

Alle quantitative Angaben über Tellur sind sehr divergierend. Messungen über z. B. Thermokraft, elektrische Leitfähigkeit, Halleffekt, magnetische Suszeptibilität geben Resultate, die fast niemals je zwei übereinstimmend sind. Bei dem Halleffekt variieren die Konstanten zwischen 40 und 800; bei der Leitfähigkeit sind die Variationen noch größer. Die Erklärung dieser komplizierten Verhältnisse würde in der Allotropie liegen. Es ist jedoch nicht gelungen, bei verschiedenen Tellurpräparaten eine einfache Relation zwischen zwei physikalischen Größen zu finden.

Das Ziel der folgenden Arbeit ist, den Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Tellurpräparaten zu untersuchen. Es war meine Absicht, einen Zusammenhang zwischen dem Druckkoeffizienten und einer anderen physikalischen Größe zu finden, welche die verschiedenen Tellurpräparate charakterisieren könnte. Nach Cohen und Kröner könnte die Dichte dazu dienen; bei meinen Tellurstäbchen aber, die wegen des kleinen Hohlraumes des Druckapparates klein sind, kann die Dichte nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden. Ich habe daher als charakterisierende Eigenschaft die elektrische Leitfähigkeit (σ) gewählt. Im folgenden habe ich eine Relation zwischen dem Druckkoeffizienten und der Leitfähigkeit (bzw. spez. Widerstand) gefunden.

Reines Tellur von C. A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof, wurde in einer Glasröhre geschmolzen; die Schmelze erstarrte in einer Kapillare. Die Tellurstäbchen wurden dabei mit verschiedener Geschwindigkeit abgekühlt und bekamen dadurch verschiedene elektrische Leitfähigkeit. Um die Leitfähigkeit eines Stäbchens herabzusetzen, wurde es in einem Thermostaten erhitzt. Die Stäbchen waren 10—15 mm lang und 0,7 bis 1,0 mm im Diameter.

Als Elektroden benutzte ich Platindrähte, die in die Tellurmasse eingeschmolzen wurden. Bei den Messungen des Druckkoeffizienten habe ich denselben Apparat benutzt, wie bei meinen früheren Arbeiten.¹⁾

Der Druckkoeffizient wächst mit steigendem spezifischem Widerstand (w). Der spezifische Widerstand schwankte zwischen

1) Vgl. B. Beckman, Upsala Univ. Årsskrift 1911. Diss. Upsala. Ark. för Mat., Astr. och Fys. Stockholm 7. Nr. 42. 1912.

0,0493 und 0,617 Ohm·cm; der Druckkoeffizient zwischen $9,4 \times 10^{-5}$ und $27,5 \times 10^{-5}$.

Das Resultat geht aus den Tabellen 1—8 hervor. Die Einheit des Druckes (p) ist eine Atmosphäre; w_0 , σ_0 bezeichnen spez. Widerstand, bzw. spez. Leitfähigkeit bei 0°C ., in Ohm und Zentimeter ausgedrückt. Die Größe D ist

$$(1) \quad D = \log \text{nat} \frac{w_1}{w_p},$$

wo w_p der Widerstand bei dem Drucke p ist.

Tabelle 1. Te 1.

$$\sigma_0 = 20,7; w_0 = 0,0483.$$

p	D	D/p	p	D	D/p
755	$7,25 \times 10^{-3}$	$9,6 \times 10^{-5}$	1702	$16,0 \times 10^{-3}$	9,4
1202	11,35	9,45	1490	13,9	9,35
910	8,75	9,65	1859	17,4	9,35
495	4,50	9,15	1977	18,6	9,4
688	5,85	9,2	2015	19,05	9,45
1363	12,9	9,45	2010	19,0	9,45
1524	14,4	9,45			

$$a = 9,4 \times 10^{-5}.$$

Tabelle 2. Te 2.

$$\sigma_0 = 16,7; w_0 = 0,060.$$

p	$D_{\text{beob.}}$	$D_{\text{ber.}}$	p	$D_{\text{beob.}}$	$D_{\text{ber.}}$
1009	$8,65 \times 10^{-3}$	$8,9 \times 10^{-3}$	1316	$12,15 \times 10^{-3}$	$12,05 \times 10^{-3}$
1137	10,05	10,2	1465	13,6	13,6
708	5,5	5,7	1641	15,65	15,4
461	3,35	3,2	1773	16,85	16,8
844	7,3	7,15	1885	17,5	17,55

$$D_{\text{ber.}} = 10,85 \times 10^{-5} \times p - 1,55 \times 10^{-2}.$$

Tabelle 3. Te 3a.

$$\sigma_0 = 10,4; w_0 = 0,096.$$

p	$D_{\text{beob.}}$	$D_{\text{ber.}}$	p	$D_{\text{beob.}}$	$D_{\text{ber.}}$
378	$3,1 \times 10^{-3}$	—	1251	$14,2 \times 10^{-3}$	$13,6 \times 10^{-3}$
521	5,1	$5,5 \times 10^{-2}$	1365	15,5	15,15
758	8,0	7,95	1530	17,05	17,05
894	9,55	9,8	1454	16,2	16,15
1118	12,3	12,2	1576	17,5	17,55

$$D_{\text{ber.}} = 11,65 \times 10^{-5} \times p - 0,85 \times 10^{-2}.$$

Tabelle 4. Te 3b.

$$\sigma_0 = 9,07; w_0 = 0,110.$$

p	$D_{\text{beob.}}$	$D_{\text{ber.}}$
710	$8,25 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-2}$
888	10,3	10,25
1022	12,15	12,7
1057	13,2	13,15
1309	16,7	16,55
1454	18,55	18,5
1588	20,15	20,3

$$D_{\text{ber.}} = 13,4 \times 10^{-5} \times p - 1,0 \times 10^{-2}.$$

Tabelle 5. Te 4.

$$\sigma_0 = 4,22; w_0 = 0,237.$$

p	$D_{\text{beob.}}$	$D_{\text{ber.}}$	p	$D_{\text{beob.}}$	$D_{\text{ber.}}$
269	$1,74 \times 10^{-2}$	—	1118	$12,65 \times 10^{-2}$	$12,25 \times 10^{-2}$
350	2,38	—	1173	13,15	13,05
353	2,41	—	1358	15,45	15,75
498	3,38	$3,30 \times 10^{-2}$	1379	16,05	16,05
619	5,28	5,05	1400	16,6	16,35
693	6,00	6,15	1454	17,3	17,1
698	6,15	6,2	1605	19,15	19,3
870	8,25	8,7	1721	21,4	21,0
942	9,45	9,75	1785	21,3	21,9
983	10,15	10,3			

$$D_{\text{ber.}} = 14,45 \times 10^{-5} \times p - 3,90 \times 10^{-2}.$$

Tabelle 6. Te 5a.

$$\sigma_0 = 3,4; w_0 = 0,295.$$

p	$D_{\text{beob.}}$	$D_{\text{ber.}}$	p	$D_{\text{beob.}}$	$D_{\text{ber.}}$
319	$2,0 \times 10^{-2}$	—	998	$12,7 \times 10^{-2}$	$12,35 \times 10^{-2}$
401	3,05	—	1139	14,7	14,45
531	4,9	—	1258	16,3	16,25
627	6,8	$6,7 \times 10^{-2}$	1398	18,25	18,40
785	9,4	9,1	1218	15,75	15,65
876	10,05	10,5	1302	16,95	16,95
906	10,55	10,95	1383	17,85	18,15

$$D_{\text{ber.}} = 15,35 \times 10^{-5} \times p - 2,9 \times 10^{-2}.$$

Tabelle 7. Te 5b.

$$\sigma_0 = 2,14; \quad w_0 = 0,467.$$

p	D beob.	D ber.	p	D beob.	D ber.
308	$4,15 \times 10^{-2}$	—	981	$19,8 \times 10^{-2}$	$19,15 \times 10^{-2}$
460	7,70	—	1052	20,8	20,7
585	10,55	$10,50 \times 10^{-2}$	1140	22,8	22,9
692	13,1	12,8	1262	24,95	25,25
754	13,8	14,2	1304	26,15	26,2
882	17,15	16,95	1377	27,45	27,75

$$D \text{ ber.} = 21,85 \times 10^{-5} \times p = 2,3 \times 10^{-2}.$$

Tabelle 8. Te 6a.

$$\sigma_0 = 1,62; \quad w_0 = 0,615.$$

p	D beob.	D/p
491	$13,3 \times 10^{-2}$	$27,1 \times 10^{-5}$
673	18,85	28,0
758	21,65	28,2
846	23,55	27,9
1070	28,7	26,8

$$a = 27,5 \times 10^{-5}. \quad c = 0.$$

Tabelle 9. Te 6b.

$$\sigma_0 = 1,60; \quad w_0 = 0,825.$$

p	D beob.	D ber.	p	D beob.	D ber.
371	$8,05 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-2}$	1015	$26,4 \times 10^{-2}$	$26,4 \times 10^{-2}$
552	14,15	13,8	1110	28,8	29,1
696	18,65	17,6	1178	31,1	31,0
840	23,35	21,6	1123	28,9	29,4
951	25,7	24,7	1184	30,3	31,1

$$D \text{ ber.} = 27,8 \times 10^{-5} \times p - 1,8 \times 10^{-2}.$$

Bei metallischen Leitern ist

$$(2) \quad \sigma_p = \sigma_1 e^{ap + bp^2},$$

wo a und b zwei Konstanten sind. Wenn man die Volumenänderung nicht in Rechnung bringt¹⁾, ist

$$(3) \quad w_p = w_1 e^{-ap - bp^2}.$$

1) B. Beckman, l. c.

Für den am besten leitenden Tellurstab ist die Konstante $b = 0$; die Formel gilt streng. Für die anderen Tellurstäbchen ist die Beziehung modifiziert. Bei niedrigen Drucken ist die Widerstandsverminderung kleiner als nach Formel (3). Für $p > 500$ gilt hier

$$(4) \quad w_p = w_1 e^{-ap+c},$$

wo c eine Konstante ist. Man könnte dies so auffassen, daß hier zwei Prozesse in entgegengesetzter Richtung wirkten: erstens die Verminderung des elektrischen Widerstands nach denselben Gesetzen wie für andere metallische Leiter, zweitens eine Vermehrung des Widerstands, die bei etwa 500 Atm. einen Maximalwert erreicht. Dieser zweite Effekt könnte vielleicht von einer Verschlechterung der Kontakte oder Vergrößerung des Übergangswiderstandes herrühren. Dagegen spricht jedoch, daß bei Te 1, wo sowohl der Widerstand des Stäbchens wie auch die Widerstandsänderungen am kleinsten sind, dieser Effekt gar nicht vorkommt. Wahrscheinlich kommt er von einer Dehnung des Stäbchens bei der Kompression, die wegen der verschiedenen Kompressibilität bei Tellur und Platindraht bei meiner Anordnung entsteht. Wegen des kleinen Hohlraums des Druckapparats war es schwierig, eine federnde Anordnung, die diese Dehnung verhindert, einzuführen. Diese Vermehrung des Widerstands ist bei kleinen Drucken groß im Vergleich mit dem ersten Effekt, wird aber bei höheren Drucken weniger merkbar.

Das Stäbchen 3 a wurde nach den Messungen in einem Thermostaten bis 100°C erhitzt. Das so erhaltene Präparat wird als 3 b bezeichnet.

In den Stab 5 a wurden einen Monat nach den Messungen aufs neue Elektroden eingeschmolzen; der spez. Widerstand war dabei von 0,294—0,36 Ohm · cm gestiegen. — Die Erhitzung beim Einschmelzen der Elektroden erhöht immer den spez. Widerstand. — Nach mehrmaliger langdauernder Erhitzung bis etwa 60°C . war der Widerstand bis auf 0,47 gestiegen; der Stab wird dann als Te 5 b bezeichnet.

In Fig. 1 u. 2 sind die Werte des Druckkoeffizienten als Ordinaten abgetragen und als Abszissen in Fig. 1 der spez.

Widerstand bei 0°C . (ω_0), in Fig. 2 die Leitfähigkeit bei 0°C . (σ_0). Die Kurve Druckkoeffizient–Widerstand ist annähernd eine Gerade. Dieser Verlauf erinnert an die Verhältnisse bei

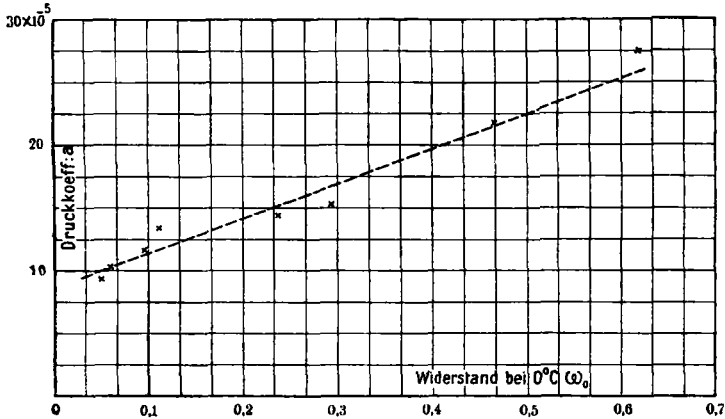


Fig. 1.

den Metallegierungen, die aus Konglomeraten zweier Kristallarten bestehen.¹⁾ Wenn man sich also der Auffassung von

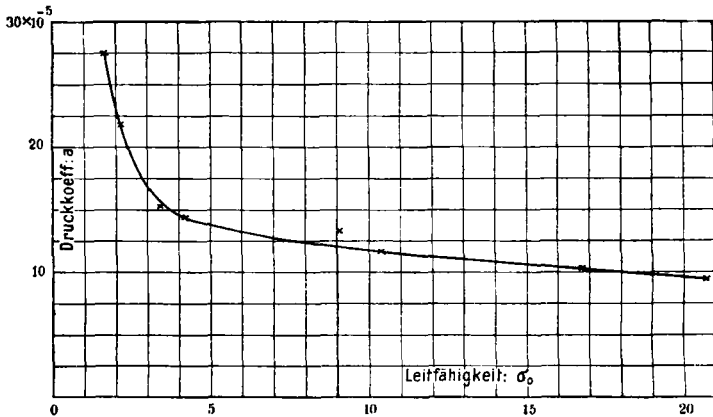


Fig. 2.

Cohen und Kröner anschließt, würde dies andeuten, daß das Tellur aus einer Mischung von den beiden Kristallarten Te_A und Te_B bestehe.

1) B. Beckman, l. c.

Der Punkt, der dem Stäbchen Te 3 b entspricht, ist abweichend. Bei diesem sind die Störungen bei den Messungen am größten gewesen, was vielleicht von nicht ganz homogener Struktur herrühren kann.

Die Kurve Druckkoeffizient und Leitfähigkeit ist einer Hyperbel ähnlich. Der Druckkoeffizient nähert sich bei wachsender Leitfähigkeit asymptotisch einem Grenzwert. Ein Tellurstab mit der größten Leitfähigkeit, der also nur aus der am besten leitenden Modifikation besteht, würde einen Druckkoeffizienten von etwa $a = 9 \times 10^{-5}$ haben.

F. Montén¹⁾ hat den Einfluß des Druckes auf die Leitfähigkeit bei verschiedenen Selenpräparaten gemessen. Rechnet man mit der Formel (2), geben seine Beobachtungen Werte des Druckkoeffizienten, die zwischen 180×10^{-5} und 250×10^{-5} liegen. Tellur, das den Metallen näher steht, hat also kleinere Druckkoeffizienten als Selen, der Druckkoeffizient bei den bisher untersuchten Metallen ist viel kleiner als bei Tellur.

Bei den Tellurstäbchen habe ich auch die Abhängigkeit des Widerstands von Temperatur im Intervall 0—45° C. gemessen. Nach starker Erhitzung steigt der elektrische Widerstand und dessen Temperaturverlauf wird dann ganz geändert. Bei meinen Messungen habe ich, nach Erwärmung bis 45° C., bei 18° C. immer annähernd denselben Wert des Widerstandes wie im Anfang zurückbekommen; das Stäbchen ist also während der Messungen wenig verändert worden, im Gegensatz zu den Versuchen von Matthiessen, v. Bose und Exner.

Das Widerstandsmaximum, das schon von Matthiessen, v. Bose und Exner gefunden ist, wird bei wachsendem spez. Widerstand nach niedrigeren Temperaturen verschoben. Die Stäbchen 1, 2, 3 mit sehr kleinem spez. Widerstand, haben im Temperaturgebiet 0—45° C. positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstands; Te 4 und Te 5 mit ein wenig größerem spez. Widerstand zeigen ein Widerstandsmaximum bei etwa 18° C. Te 6 mit sehr großem spez. Widerstand, hat im Temperaturintervall 0—45° C. einen negativen Temperaturkoeffizienten; das Maximum liegt also unterhalb des Eisschmelz-

1) F. Montén, Diss. Upsala, 1909.

punkts. Für die Stäbchen deren Maxima oberhalb 0° C. liegen, kann man im Intervall 0—45° C. den Widerstand in der folgenden Form

$$(5) \quad w = w_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$$

schreiben; α , β sind zwei Konstanten, α ist positiv und β negativ.

Das Widerstandsmaximum liegt bei der Temperatur

$$t_m = - \frac{\alpha}{2\beta}$$

Wenn man die Temperatur t_m bei Te 4 und Te 5 nach dieser Formel berechnet, bekommt man Werte, die bis auf 1° mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen.

Für Te 1, 2 und 3 habe ich versucht, die Temperatur t_m zu berechnen.

Tabelle 10.

Material	σ_0	t_m ber.
Nr. 1	19,8	150° C.
2	15,9	62
3	9,8	70

Im großen und ganzen ergibt sich bei größerer Leitfähigkeit größerer Wert der Temperatur des Maximums.

Upsala, Physik. Institut der Universität, Februar 1915.

(Eingegangen 8. Februar 1915.)