

**10. Die verschiedenen  
lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen,  
ihre Beziehungen zueinander,  
zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung;  
von Max Volmer.**

(Auszug aus der Leipziger Habilitationsschrift.)

---

**Lichtelektrisches Verhalten von Anthracenlösungen  
in gereinigtem Petroläther.**

Die lichtelektrische Empfindlichkeit gelöster Stoffe müßte sich äußern als Leitfähigkeitserhöhung der Lösung. Es gibt nun zwei Möglichkeiten, wie eine Leitfähigkeitserhöhung durch Licht eintreten kann. Die eine Möglichkeit ist eine direkte Ionisierung analog der Gasionisierung durch ultraviolettes Licht. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß infolge eines photochemischen Prozesses ohne vorhergehende Ionisierung ein neuer Körper entsteht, der stark elektrolytisch dissoziiert ist. Die von Gibson<sup>1)</sup>, Roloff<sup>2)</sup> usw. beobachteten Leitfähigkeits-erhöhungen gehören zweifellos zu der zweiten Rubrik.

Die Versuche, Ionisierungseffekte nachzuweisen, sind bisher immer resultatlos verlaufen.<sup>3)</sup> Die von Nichols und Merritt<sup>4)</sup> beobachteten Erscheinungen wurden durch Goldmann<sup>5)</sup> auf andere Ursachen zurückgeführt. Speziell Anthracenlösungen

---

1) G. A. Gibson, Zeitschr. f. physik. Chem. 23. p. 349. 1897; Beibl. 21. p. 864. 1897.

2) M. Roloff, Zeitschr. f. physik. Chem. 26. p. 337. 1898.

3) Die Arbeiten sind zusammengestellt in der bereits erwähnten Arbeit von A. Goldmann, Ann. d. Phys. 27. p. 449. 1908.

4) E. F. Nichols u. E. F. Merritt, Phys. Rev. 18. p. 457. 1904; Beibl. 29. p. 33. 1905.

5) A. Goldmann, l. c.

in Benzol und Hexan sind von Stark<sup>1)</sup> mit negativem Erfolg untersucht worden. Auch bei diesen Versuchen wird wie in allen übrigen Fällen das Ausbleiben des Effektes auf eine zu hohe Dunkelleitfähigkeit geschoben, die den Effekt überdeckt. In der Zeitschrift für Elektrochemie 15. p. 331 berichtet Byk über das Resultat einer Arbeit von Byk und Bork<sup>2)</sup>: „Um eine Wirkung der dritten Art“ (nämlich primäre Ionisierung) „hingegen handelt es sich nach einer Untersuchung von A. Byk und H. Bork bei der von diesen aufgefundenen Änderung des Leitvermögens von Anthracenlösungen im Licht“. — Dagegen steht in der Originalabhandlung: „Es ist nun zu entscheiden, ob die beobachtete Erhöhung des Leitvermögens ein Photoeffekt im gewöhnlichen Sinne ist, d. h. also von einer photoelektrisch empfindlichen Anthracenschicht an der Elektrode herrührt, oder ob im Innern der Lösung durch eine Volumenionisation des Anthracens ein Leitvermögen entstanden ist . . . Wie man sieht, spricht der Versuch für die erste Annahme, daß es sich nämlich um einen gewöhnlichen Photoeffekt an einer Schicht der festen Substanz auf der Elektrode handelt.“

Demnach ist auch in diesem Falle keine Ionisierung der Lösung nachgewiesen, sondern es handelt sich nach Byk und Bork um einen Hallwachseffekt unter Hexan, wie er von Jaffé<sup>3)</sup> am Zink nachgewiesen wurde.

Die im folgenden beschriebenen Versuche mit Anthracen in Hexan, die ohne Kenntnis der Byk und Borkschen Arbeit begonnen wurden, bilden eine Wiederholung dieser Versuche und bestätigen ihre Ergebnisse. Aus Kahlbaumschem Benzin 70—80° wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation ein zwischen 68—70° übergehendes Produkt gewonnen, welches in der Hauptsache aus Hexan besteht und je nach der noch vorhandenen Leitfähigkeit zwei- bis dreimal weiter destilliert wurde. Das Anthracen wurde durch wiederholte vorsichtige Sublimation gereinigt.

---

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 10. p. 618, Fußnote. 1909.

2) A. Byk u. H. Bork, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 12. p. 631. 1910.

3) G. Jaffé, Physik. Zeitschr. 11. p. 571. 1910.

Die erste Versuchsanordnung war folgende Fig. 1. *A* ist ein Gefäß aus platinierterm Glas mit einem nichtplatinieren Glasfenster *a*. Die für die Polymerisation und Fluoreszenz-erregung wirksamen Strahlen werden größtenteils von Glas

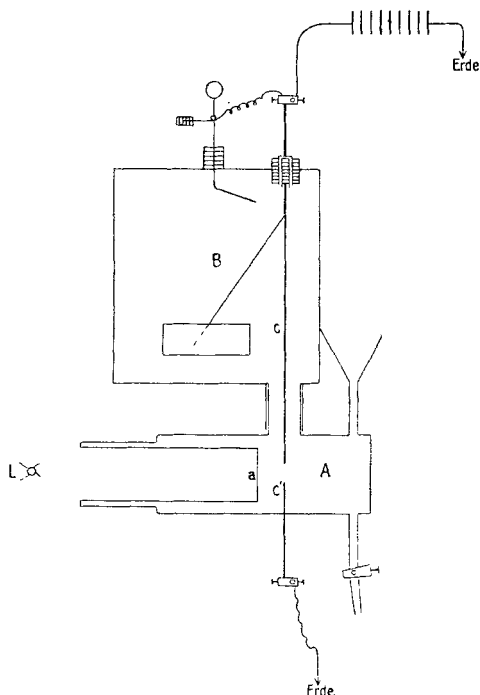


Fig. 1.

hindurchgelassen. *B* ist ein Goldblattelektroskop, dessen verlängerter Goldblattträger *c* in das Gefäß *A* hineinragt. Gegenüber befindet sich die geerdete Elektrode *c'*. Die Ablesung geschah mittels Mikroskop und Okularskala. Ein Teilstrich der Okularskala entsprach 0,5 Volt, die Kapazität des isolierten Systems betrug etwa 3,5 cm, das angelegte Potential 320 Volt. Der Ladungsverlust im Hexan betrug nach mehrstündiger elektrolytischer Reinigung fünf Teilstriche in 24 Minuten. Bei intensiver Belichtung mit einer Bogenlampe *L* im Abstand von 8 cm stieg der Ladungsverlust um einen geringen Betrag, doch

ist diese Erscheinung vielleicht der bei so langer Bestrahlungszeit unvermeidlichen Erwärmung zuzuschreiben.

Nach diesen Lehrversuchen wurden solche mit Anthracenlösung angestellt. Wegen der schlechten Löslichkeit des Anthracens wurden zunächst konzentrierte Lösungen angewandt. Diese zeigten im Anfang meist eine beträchtliche Dunkelleitfähigkeit, doch sank sie nach mehrstündiger Elektrolyse auf den Leitfähigkeitswert des reinen Hexans herab. Das Anthracen besitzt also keine nennenswerte Dissoziation. Beim Belichten stieg die Leitfähigkeit momentan auf das 50—100-fache des Dunkelwertes. Vgl. Tab. 1.

Tabelle 1.

Anthracen in Hexan, konzentriert.

		Ladungsverlust	
dunkel		5 Teilstriche in 22 Min.	
belichtet	1. Min.	5	„ „ 40 Sek.
„	2. „	5	„ „ 23 „
„	3. „	5	„ „ 21 „
„	4. „	5	„ „ 20 „
„	5. „	5	„ „ 25 „
„	6. „	5	„ „ 25 „
„	7. „	5	„ „ 21 „
dunkel	8—28 Min.	5	„ „ 20 Min.

Diese Erscheinung hielt ich zunächst für den gesuchten Effekt. Beim Übergang zu verdünnten Lösungen trat nun aber ein sprunghaftes Ausbleiben des Effektes ein. Wurden nicht ganz gesättigte Lösungen angewandt, so blieb der Effekt vollkommen aus. Zum mindesten war die Leitfähigkeitszunahme nur von der Größenordnung der Dunkelleitfähigkeit.

Diese Tatsache deutete darauf hin, daß aus den konzentrierten Lösungen sich infolge der Verdunstung des Hexans eine dünne Anthracenschicht auf den Elektroden abgeschieden hatte, die zum Auftreten der Erscheinung notwendig war. Tatsächlich war beim Belichten diese Schicht an der etwas helleren Fluoreszenz des festen Anthracens zu erkennen. Es schien also, als handele es sich um einen gewöhnlichen Hallwachseffekt unter Hexan.

Diese Resultate stimmen vollkommen mit den Bykschen Beobachtungen überein. Es wurde aber bereits bei diesen Versuchen die überraschende Tatsache gefunden, daß nach dem Ausgießen der Lösung und der Prüfung des Anthracens in Luft in derselben Anordnung kein Effekt erhalten wurde.

Leitfähigkeitsänderungen der Lösung von der Größenordnung der Dunkelleitfähigkeit konnten mit dieser Apparatur nicht untersucht werden wegen der zu langen Beobachtungszeit und der damit unvermeidlichen Erwärmung der Flüssigkeit beim Bestrahlen. Es wurde daher eine Anordnung benutzt, die infolge ihrer größeren Empfindlichkeit schon die

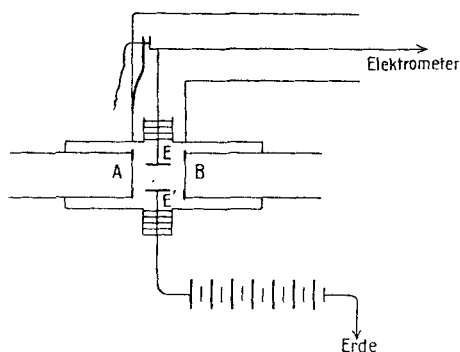


Fig. 2.

Ablesung in ein bis zwei Minuten zu machen gestattete. Das Gefäß hatte nebenstehende Form Fig. 2. *A* ist eine Quarzscheibe von 12 mm Durchmesser, *B* eine Glasscheibe. Die beiden 0,5 qcm großen platinirten Elektroden *E* und *E'* sind durch Bernsteinisolation in den Ansatzstutzen *C* und *D* befestigt. Alle anderen Teile sind von Metall und geerdet. Zum Einfüllen der Lösung wurde die obere Elektrode mit dem Bernsteinstöpsel herausgenommen. Der Abstand der beiden Fenster betrug 9 mm, die Entfernung von den Elektroden je 1 mm. An die untere Elektrode wird ein Potential, gewöhnlich 320 Volt, angelegt. Die obere steht in Verbindung mit einem Wilsonschen Elektrometer, dessen Empfindlichkeit ein Teilstrich gleich 0,017 Volt war. Für gewöhnlich war das isolierte System geerdet und nur zu einer Messung wurde die

Erdung aufgehoben. Die Kapazität<sup>1)</sup> betrug bei 2 mm Plattenabstand und Hexanfüllung etwa 20 cm. Auf Grund dieser Daten wurde die Stärke des durch das Hexan fließenden Stromes in der bekannten Weise aus der Aufladungsgeschwindigkeit berechnet.

Auch mit dieser Anordnung erhielt ich dasselbe Ergebnis. Die Stromstärke im reinen Hexan betrug bei 2 mm Plattenabstand  $3 \cdot 10^{-15}$  Amp. Bei Belichtung mit einer Eisenbogenlampe im Abstand von 8 cm betrug die Stromstärke in den ersten 6 Min.  $6 \cdot 10^{-15}$ , in den folgenden 6 Min.  $9 \cdot 10^{-15}$ .<sup>2)</sup> Der Dunkelstrom in der Anthracenlösung betrug  $6 \cdot 10^{-15}$ . Beim Belichten stieg er auf  $9 \cdot 10^{-15}$ . Die Zunahme ist daher in der Anthracenlösung dieselbe wie im Hexan. Die durch das Anthracen absorbierte Lichtmenge wird also nicht zur Ionisierung verwendet. Die Belichtung geschah bei diesen Versuchen durch die Quarzplatte. Genau wie Anthracenlösungen verhielten sich Lösungen von Benzol, Naphtalin und Phenanthren. In keinem Falle zeigte die fluoreszierende Lösung eine Ionisation. Die von Stark als Ausnahmefall bezeichnete partielle Elektronenabtrennung ist also bei diesen Körpern, die er unter anderen auch als Stütze seiner Theorie anführt, die Regel. Die von ihm behauptete vollständige Abtrennung tritt nicht ein.

**Der lichtelektrische Effekt des festen Anthracens unter Hexan  
und seine Beziehungen  
zu Hallwachseffekt und Leitfähigkeitseffekt.**

Die oben erwähnte Beobachtung, daß Anthracen in Luft keinen lichtelektrischen Effekt gab, während unter einer konzentrierten Lösung in Hexan ein solcher auftrat, veranlaßte mich, den entsprechenden Versuch mit der zweiten Anordnung zu wiederholen. Dabei ergab sich, daß in Luft nur dann ein

---

1) Vgl. p. 789.

2) Jaffé beobachtete bei seiner Arbeit (Physik. Zeitschr. 11. p. 571) ebenfalls eine geringe Leitfähigkeitsänderung des Hexans beim Bestrahlen. Die von Szivessy und Schäfer (Ann. d. Phys. 35. p. 511. 1911) am Paraffinöl beobachteten Effekte sind offenbar derselben Natur. Es scheint mir bedenklich, sie als primäre Ionisierung aufzufassen.

Effekt auftrat, wenn durch die Quarzplatte belichtet wurde. Weitere Versuche mit Lichtfiltern zeigten, daß der Hallwachs-effekt des Anthracens in Luft bereits durch eine 5 mm dicke Alkoholschicht zwischen zwei Quarzplatten um mindestens 98 Proz. geschwächt wurde. Dieses Filter erwies sich bei einer spektroskopischen Prüfung als vollkommen durchlässig bis  $225\ \mu\mu$ , woraus zu entnehmen ist, daß die wirksamen Strahlen unterhalb  $225\ \mu\mu$  liegen. Der Hallwachseffekt des Anthracens findet also gar nicht in dem oberhalb  $225\ \mu\mu$  liegenden bekannten Bandenspektrum (Fig. 3) statt, sondern in einem Absorptionsgebiet, dessen Charakter noch nicht bekannt ist und außerhalb der Reichweite der gewöhnlichen Quarzspektrographen liegt. Zur experimentellen Anordnung sei noch erwähnt, daß diese Versuche in Luft ebenfalls in dem in Fig. 2 gezeichneten Gefäß ausgeführt wurden, in welchem die beiden wagerechten Elektroden durch zwei vertikale, davon eine Drahtnetzelektrode, ersetzt waren. Durch einen Überzug von feuchter Gelatine wurde der lichtelektrische Effekt des Metalles verhindert.

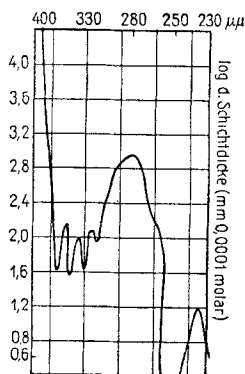


Fig. 3.

Für die Untersuchung des Effektes unter der Lösung war die Anordnung weniger geeignet, weil die Flüssigkeitsschicht zwischen Quarzplatte und Anthracenelektrode die wirksamen Strahlen größtenteils absorbierte. Es wurde daher entweder die Anordnung mit horizontalen Platten benutzt, wobei in der Hauptsache das Anthracen zur Wirkung kommt, welches an dem an das Fenster grenzenden Rand der Elektrode sitzt, oder es wurde folgende Anordnung benutzt (Fig. 4). Auf die als eine Elektrode dienende, versilberte Quarzplatte *A*, von 4 cm Durchmesser, ist ein 2 cm hoher Glasring mit Gelatine aufgeklebt. Der Glasring ist innen und außen bis auf einige Millimeter vom Boden mit Stanniol belegt. Er paßt mit leichter Reibung in das Messinggefäß *B*, welches mittels Bernsteinisolation die andere Elektrode trägt. Die Beleuchtung geschieht von unten her mit Hilfe eines Umkehrprismas.

Durch Abdunstenlassen einer dünnen Schicht konzentrierter Anthracenlösung erhält man auf der Elektrode *A* einen feinen Überzug von festem Anthracen. Dann wird das Gefäß mit konzentrierter Lösung gefüllt. Die andere Elektrode, die in 1 cm Abstand sich befindet, wird nur von einem ganz geringen Bruchteil der wirksamen Strahlen getroffen.

Es war nun nach der Arbeit von Jaffé<sup>1)</sup> über den lichtelektrischen Effekt von Zink unter Hexan im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß ein Hallwachseffekt unter Hexan stärker oder gar in einem längerwelligen Licht auftritt, als in Luft.

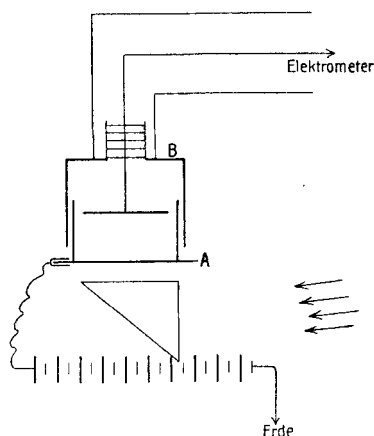


Fig. 4.

Ich vermutete daher, daß es sich überhaupt nicht um einen Elektronenausritt handelte. Es zeigte sich denn auch, daß der Effekt nicht unipolar war, sondern bei positiver und negativer Ladung der Anthracenelektrode nahezu mit gleicher Stärke auftrat. Um sicher zu sein, daß nur die eine der beiden Elektroden mit Anthracen bedeckt war, wurde so verfahren. Die untere Elektrode wurde mit einigen Anthracenkristallen bedeckt, das Gefäß zur Hälfte mit konzentrierter Lösung gefüllt und dann vorsichtig mit reinem Hexan überschichtet. Der Effekt war in derselben Weise bipolar wie

1) G. Jaffé, l. c.



vorher, nur war er nicht konstant infolge der Auflösung des Anthracens, die durch die allmähliche Verdünnung der Lösung durch das Hexan eintrat. Es handelt sich also offenbar um negativ und positiv geladene Anthracenionen, die durch das Belichten entstehen und unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in das Lösungsmittel austreten, und man sollte erwarten, daß an den belichteten Stellen das Anthracen allmählich vollständig in Lösung geht. Das ließ sich in diesem Falle jedoch nicht nachweisen. Dagegen konnte der Beweis bei einem Körper, der sich ähnlich verhält, erbracht werden, nämlich beim Schwefel. Er ist in Hexan nur spurenhaf löslich, die konzentrierte Lösung absorbiert daher nur wenig wirksames Licht. Die Versuchsanordnung war folgende. In dem Gefäß (Fig. 2) waren die horizontalen Platten ersetzt durch ein vertikales Platinblech einerseits und ein Platindrahtnetz andererseits in etwa 3 mm Entfernung voneinander. Platin wurde gewählt, weil andere Metalle, z. B. Silber und Kupfer, beim Belichten mit Schwefel reagieren. Auf das Platinblech wurde eine sehr dünne Schwefelschicht durch Sublimation niedergeschlagen. Die Schwefelschicht verhält sich nun beim Belichten unter Hexan insofern verschieden von dem Anthracen, als nur dann ein Strom fließt, wenn die Schwefelelektrode positiv ist. Der lichtelektrische Strom beträgt dann bei einem Abstand der Bogenlampe von 10 cm leicht das 100fache des Dunkelstromes. Ist die Schwefelelektrode negativ, so fließt ein Strom von höchstens 2 Proz. dieser Stärke. Wurde die Schwefelelektrode als Anode längere Zeit belichtet, so nahm der Effekt ab. Nach 20 Min. war er bei dünner Schicht schon auf etwa 5 Proz. herabgesunken. Wurde nun die Elektrode herausgenommen, so war ohne weiteres keine Veränderung zu erkennen. Daß an den belichteten Stellen tatsächlich der Schwefel in erhöhtem Maße in Lösung gegangen war, ließ sich durch eine Art Entwicklungsverfahren beweisen. Wurde nämlich das Platinblech als Kathode in eine Kupfersulfatlösung gebracht, so erhielt ich ein Bild des Drahtnetzes, durch welches die Belichtung geschehen war, auf dem Platinblech. An den belichteten Stellen schied sich das Kupfer auf dem Platinblech in der zusammenhängenden glänzenden Form ab, während die Stellen, auf die der Schatten der

Drähte gefallen war, infolge der noch vorhandenen Schwefelteilchen ein dunkleres, lockeres Kupfer trugen. Es ist damit der Beweis erbracht, daß materielle Teilchen als Elektrizitätsträger in die Lösung gegangen waren.

Die Erscheinung ist also ein neues lichtelektrisches Phänomen, welches sich vom Hallwachseffekt auch, wie schon erwähnt, dadurch unterscheidet, daß es in einem anderen, längerwelligen Lichte vor sich geht. Es ist an den festen Zustand gebunden. Durch die kleine Anthracenmenge auf einer Elektrode, die zum Auftreten eines Hellstromes von der 50fachen Stärke des Dunkelstromes bzw. des Hellstromes der bloßen Lösung notwendig ist, wird nur ein verschwindend kleiner Bruchteil des wirksamen Lichtes mehr absorbiert und zur Ionisierung verwendet. Die gesamte von den gelösten Molekeln absorbierte Lichtmenge bewirkt keine Ionisierung. Es sei noch erwähnt, daß freiwillige Aufladung ohne angelegtes Potential, wie sie beim Hallwachseffekt auftritt, nicht beobachtet wurde.

Um zunächst überhaupt eine Vorstellung zu gewinnen über die Erscheinung, möchte ich annehmen, daß es sich um eine Spaltung der festen Molekel oder des Elementarkristalles in zwei entgegengesetzt geladene Teile handelt, von denen jeder aus einem oder mehreren Atomen besteht, die also eine andere Modifikation des Stoffes bilden. Je nach ihrer Löslichkeit in Hexan werden sie in die Lösung austreten oder nicht. Nach dieser Anschauung wären die beiden Spaltungsprodukte des Anthracens und nur das eine (+) des Schwefels als löslich zu betrachten.

Noch in anderer Beziehung ist die Erscheinung wichtig. Wie bereits oben erwähnt, tritt in dem Licht, welches durch Glas hindurchgeht, kein Hallwachseffekt in Luft am Anthracen auf. Dagegen wurde folgende Erscheinung beobachtet. Wurde nach dem Anlegen des Potentials die Erdung aufgehoben und belichtet, so erfolgte eine kurze Bewegung des Blättchens um etwa zehn Teilstriche. Bei weiterer Belichtung blieb es unbeweglich stehen. Wurde die Belichtung abgestellt, beide Elektroden geerdet, dann die obere isliert und nun belichtet, so erfolgte ein etwas kleinerer Ausschlag in der entgegengesetzten Richtung. Diese Erscheinung trat auf, gleichgültig

ob an die Elektrode ein positives oder ein negatives Potential angelegt wurde. Sie erklärt sich aus der von Goldmann aufgefundenen Leitfähigkeitsänderung des Anthracens. Es erfolgt erst beim Belichten, wenn das Anthracen zum Leiter wird, der Ladungsausgleich zwischen der Anthracenschicht und der Metallunterlage. Und zwar tritt diese Erscheinung getrennt vom Hallwachseffekt auf beim Belichten durch eine Glasplatte. Wird durch eine Quarzplatte belichtet, so addiert sich dieser Effekt im Anfang zu dem eigentlichen Hallwachseffekt, verschwindet aber, sobald der Potentialausgleich erfolgt ist, so daß nunmehr der Hallwachseffekt allein zur Beobachtung kommt. Diese Tatsache ist auch für die Erklärung der bekannten Ermüdungserscheinungen am Anthracen mit in Betracht zu ziehen. Daß die Leitfähigkeitsänderung des Anthracens tatsächlich in dem längerwelligen Ultraviolett vor sich geht, wurde noch mit einer anderen Anordnung nachgeprüft. Es wurde eine Anthracenzelle in folgender Weise hergestellt. Zwei dünne Platindrähte wurden parallel um ein Quarzstäbchen im Abstand von etwa 1,5 mm aufgewickelt. Um das Anthracen in möglichster Reinheit und gutem Dunkelwiderstand aufzutragen, erwies sich folgendes Verfahren als zweckmäßig. Das eine Ende des Quarzstäbchens wurde in einen Korkstopfen gesteckt, der als Verschuß eines Reagenzgläschens diente. In dieses Gläschen wurde eine geringe Menge Anthracen hineingegeben, und nun wurde das Gläschen erwärmt, so daß das Anthracen auf das Quarzstäbchen sublimierte. Durch weiteres vorsichtiges Erwärmen wurde es hier zum Schmelzen gebracht und bildete eine dünne Schicht, in die die Platindrähte eingebettet waren. Derartige Zellen hatten einen hohen Dunkelwiderstand und zeigten große Lichtempfindlichkeit. Sie wurden aber nach einiger Zeit unbrauchbar, weil ihre Dunkelleitfähigkeit stark zunahm. Dies konnte verhindert werden durch einen dünnen Überzug von Paraffin, der weiter keine Störung verursachte.

Die Versuche wurden entweder so ausgeführt, daß der eine Platindraht mit einem Elektroskop verbunden wurde, und der andere geerdet, oder in der Weise, daß der eine mit dem Wilsonschen Elektrometer verbunden wurde und an den anderen ein hohes Potential angelegt wurde. Durch eine

zwischen Bogenlampe und Anthracenzelle gebrachte Glasscheibe wurde der Effekt um 30 Proz. und weniger geschwächt. War die Anthracenschicht dick, so war das Schwächungsverhältnis geringer als bei dünner Schicht. Im ersten Fall kommen nur die weniger absorbierbaren, langwelligen Strahlen zur Wirkung, weil die stark absorbierbaren, kurzwelligen Strahlen nicht so tief in die Schicht eindringen, daß das Anthracen zwischen den Platindrähten von ihnen getroffen wird, während im zweiten Fall auch die kurzwelligen Strahlen zur Geltung kommen.

Der Leitfähigkeitseffekt des festen Anthracens erfolgt also in demselben langwelligen Spektralgebiet, in dem der neue lichtelektrische Effekt unter Hexan auftritt. Für diesen konnte, wie wir vorhin gesehen haben, der Beweis erbracht werden, daß er durch die Bildung von Ionen des betreffenden Körpers zustande kommt. Diese Ionen werden natürlich auch einer an den festen Körper angelegten Potentialdifferenz folgen und so seine Leitfähigkeit erhöhen. Ob daneben noch eine Leitung durch Elektronen erfolgt, bleibe einstweilen dahingestellt. Es ist aussichtsreich bei anderen Körpern, vor allem Selen und Jodsilber, unter einem geeigneten Lösungsmittel nach einem ähnlichen Effekt zu suchen, wie ihn Anthracen und Schwefel in Hexan zeigen. Unter Hexan erhielt ich bei beiden keinen Effekt.

Es sei hier noch auf die Analogie hingewiesen bezüglich der spektralen Verteilung von Leitfähigkeitseffekt und Hallwachseffekt bei Selen<sup>1)</sup>, Jodsilber<sup>2)</sup> und Anthracen. Ersterer tritt in allen Fällen im langwelligen Licht auf, letzterer ausschließlich im kurzwelligen. Daß beim Selen die Leitung teilweise wenigstens mit einem Massentransport verbunden ist, zeigt die Tatsache, daß bei Selenzellen nach langem Stromdurchgang sich auf der einen Elektrode eine rote Selenmodifikation abscheidet.<sup>3)</sup>

---

1) Chr. Ries, *Physik, Zeitschr.* **12**, p. 522. 1911.

2) W. Wilson, *Ann. d. Phys.* **23**, p. 107. 1907.

3) Sh. Bidwell, *Chem. N.* **51**, p. 261, 310.

**Lichtelektrische Leitfähigkeitsänderung von Anthracenlösung  
in reinem Hexan.**

Mit der oben gemachten Annahme einer Ionenleitung in belichteten Isolatoren wird nun ein prinzipieller Unterschied zwischen dem Leitfähigkeitseffekt und dem Hallwachseffekt angenommen. Es ist dann aber auch möglich, daß letzterer im Gegensatz zum ersteren eine molekulare Eigenschaft der Körper ist, die sich also nicht nur im festen Zustand zeigt. Es bestand daher die Möglichkeit, daß in dem spektralen Gebiet des Hallwachseffektes, also in dem Ultraviolett unterhalb  $225\ \mu\mu$ , Anthracenlösungen doch den gesuchten Effekt zeigen könnten. Die Hoffnung, bei Anwendung dieser Wellenlängen positive Resultate zu erhalten, wurde bestärkt durch die Arbeiten von Stark<sup>1)</sup> und Howe<sup>2)</sup> über die Leitfähigkeitsänderung von belichtetem Anthracendampf. Howe arbeitete in Glasgefäßen und erhielt ein vollständig negatives Resultat. Stark dagegen konstatierte bei seinen Versuchen, die in einem Quarzgefäße ausgeführt wurden, die gesuchte Leitfähigkeitsänderung und fand auch, daß eine Glasplatte von 1,5 mm Dicke den Effekt verhindert. Er schließt aus der letzten Tatsache, daß das Licht zwischen 380 und  $185\ \mu\mu$  wirksam ist. Nun ist aber eine derartige Glasplatte bis etwa  $300\ \mu\mu$  durchlässig. Es kann also nur Licht von  $300\text{—}185\ \mu\mu$  wirksam gewesen sein und kein Licht zwischen 380—300. In diesem Gebiet liegen aber die bekannten vier Anthracenbanden. Die Fluoreszenz wird hingegen nur wenig durch die eingefügte Glasplatte geschwächt, findet also hauptsächlich in diesen Banden statt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den anderen von Stark mit positivem Erfolg geprüften Substanzen, nämlich Diphenylmethan, Naphtylamin und Diphenylamin. Diese Tatsachen, die für seine Theorie äußerst wichtig und zwar im ungünstigen Sinne sind, werden von ihm übersehen. Es ist aus seinen Versuchen derselbe Schluß zu ziehen, der aus den oben beschriebenen Versuchen an Anthracenlösungen von mir gezogen wurde, daß nämlich in den bekannten Absorptions-

---

1) J. Stark, *Physik. Zeitschr.* **10.** p. 614. 1909.

2) G. W. O. Howe, *Phys. Rev.* **30.** p. 453. 1910.

und Fluoreszenzerregungsbanden keine Ionisierung auftritt. Es seien hier noch die Resultate von Matthies<sup>1)</sup> erwähnt, der bei fluoreszierendem Benzol und Joddampf keine Ionisierung gefunden hat. Ferner glaubt er in der Arbeit von Steubing<sup>2)</sup> über die Leitfähigkeit des fluoreszierenden Quecksilberdampfes die Ionisierung nicht als notwendige Begleiterscheinung der Fluoreszenz ansehen zu müssen. Die Starksche Arbeit legt aber die Vermutung nahe, daß die beobachtete Ionisierung in einem kurzwelligen Licht vor sich geht, welches möglicherweise identisch ist mit dem Spektralgebiet des Hallwachseffektes am festen Anthracen.

Aussichtsreich erschien es nun, die Ionisierung der Lösung in diesem Gebiet zu suchen. Nun absorbiert aber das von mir bisher verwendete Hexan das ganze Ultraviolett von  $270\mu$  abwärts, die gelösten Molekel erhalten also kein wirkbares Licht. Die starke Absorption des Hexans rührt von Verunreinigungen durch ungesättigte und Benzolkohlenwasserstoffe her. Diese lassen sich nach einem Verfahren von Ley<sup>3)</sup> durch wiederholtes, mehrstündiges Behandeln mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure entfernen. Nach fraktionierter Destillation erhält man ein Produkt, welches innerhalb des ultravioletten Gebietes eines Quarzspektrographen absolut durchlässig ist. Dieses Hexan wurde durch 2—3malige Destillation auf eine niedrige Eigenleitfähigkeit gebracht. Es zeigte in der Apparatur (Fig. 2) beim Belichten mit einer Quarzlampe im Abstand von 10 cm eine Stromzunahme von etwa derselben Größe wie der Dunkelstrom. Ob diese Erscheinung ein Leitfähigkeitseffekt oder ein Hallwachseffekt der Platinelektroden ist, wurde nicht untersucht. Die geringste Menge von Anthracen, die in diesem Hexan gelöst wurde, verursachte beim Belichten eine Leitfähigkeitsänderung, die bequem auf das 100—300fache der Dunkelleitfähigkeit gebracht werden konnte. Die Leitfähigkeit setzte momentan mit der Belichtung ein und blieb innerhalb einer Stunde praktisch konstant, gleichgültig, ob ein Potential angelegt war oder nicht. Daraus ist zu schließen, daß es sich um eine primäre

1) W. Matthies, Physik. Zeitschr. 11. p. 956. 1910.

2) W. Steubing, Physik. Zeitschr. 10. p. 787. 1909.

3) H. Ley, Farbe und Konstitution p. 227.

Ionisation handelt und nicht etwa um die photochemische Bildung eines elektrolytisch dissoziierten Oxydationsproduktes. Nach dem Verdunkeln ließ sich eine Nachwirkung während 20 Sek. nachweisen. Diese kommt vermutlich zustande durch Ionen, die außerhalb des Feldes und in der Nähe des Quarzfensters gebildet werden. Sie werden nicht sofort entfernt und kommen durch Diffusion allmählich in das Feld.

Auf Grund der Konstanz des Stromes wurde zunächst die Erscheinung zur Kapazitätsbestimmung benutzt. Die Kapazität des isolierten Systems bei 2 mm Plattenabstand wurde nacheinander durch verschiedene Röhrenkondensatoren verändert und deren Kapazitätsdifferenzen zur Rechnung benutzt. Zwei unabhängige, d. h. mit verschiedenen Vergleichskapazitäten ausgeführte Bestimmungen ergaben  $C = 20,7$  cm und  $C = 19,2$  cm. Es wurde das annähernde Mittel  $C = 20$  cm genommen.

Die Abhängigkeit der Stromstärke vom Potential geht aus Tab. 2 und Fig. 5 hervor. Die Kurve hat eine Form, die nach den Arbeiten von Jaffé<sup>1)</sup> bei einer Volumenionisation in Hexan zu erwarten war. Im Anfang zeigt die Stromstärke einen geringen Unterschied mit dem Vorzeichen. Die Erklärung liegt wohl in folgendem. Wurde die isolierte Elektrode belichtet, ohne daß ein Potential an die andere Elektrode angelegt war, so ergab sich eine Aufladung von etwa

Tabelle 2.

Abstand der Quarzlampe 35 cm, Konzentration der Lösung 0,0001 molar.  
Abstand der Elektroden 2 mm.

Angelegtes Potential	Stromstärke in $10^{-14}$ Amp.	Angelegtes Potential	Stromstärke in $10^{-14}$ Amp.
+ 2 Volt	8	- 2 Volt	5
+ 4 "	15	- 4 "	12
+ 10 "	28	- 10 "	26
+ 20 "	43	- 20 "	41
+ 40 "	59	- 40 "	58
+ 80 "	68	- 80 "	68
+ 160 "	77	- 160 "	77
+ 320 "	89	- 320 "	89
+ 640 "	93	- 640 "	93

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 25. p. 257. 1908; 28. p. 326. 1909.

0,05 Volt. Genau war sie mit diesem Elektrometer (ein Teilstrich 0,017 Volt) nicht zu messen. Ob diese Aufladung zustande kommt durch selektive Adsorption der positiven Ionen, oder ob sie entsteht infolge eines schnelleren Wegdiffundierens der negativen Ionen, bleibe dahingestellt. Jedenfalls addiert sie sich bei einem angelegten Potential in dem einen Falle

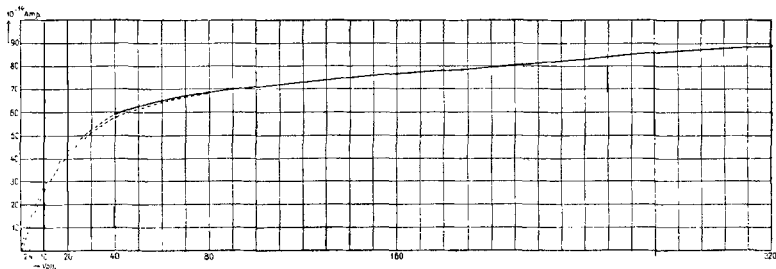


Fig. 5.

zu dem Strom, bei umgekehrtem Vorzeichen kommt sie in Abzug.

Die Abhängigkeit der Stromstärke vom durchstrahlten Querschnitt, der durch Blenden verändert wurde, zeigt Tab. 3. Es ist also die Zahl der Ionen proportional dem durchstrahlten Volumen.

Tabelle 3.

Blenden 5 mm lang, 1—4 mm hoch. 0,0001 mol. Lösung.

Blendenweite	Stromstärke
1 mm	$9 \cdot 10^{-14}$ Amp.
2 „	$18 \cdot 10^{-14}$ „
3 „	$25 \cdot 10^{-14}$ „
4 „	$36 \cdot 10^{-14}$ „

Aus Tab. 4 ist die Beziehung zwischen Stromstärke und Konzentration der Lösung zu ersehen. Wie zu erwarten, wächst im Anfang die absorbierte Lichtmenge und damit die Ionisierung mit der Konzentration. Bei der außerordentlich starken Absorption der Strahlen im Anthracen ist bald der Zustand erreicht, wo in der Lösung sämtliches wirksame Licht absorbiert wird. Nun bleibt die Ionisierung konstant. Bei steigender Konzentration wird die Schicht, die alles wirksame Licht absorbiert, immer dünner. Schließlich wird sie kleiner



als 1 mm, der Abstand der Elektroden vom Quarzfenster. Nun sind die Elektroden in dunkler Lösung. Daher sinkt die Stromstärke auf den Dunkelwert. Tatsächlich beobachtet man sogar einen kleineren Strom im Licht als im Dunkeln. Dies rührt daher: Die beobachtete Stromstärke, die als Aufladungsgeschwindigkeit gemessen wird, setzt sich stets zusammen aus der Differenz der eigentlichen Aufladung und der Entladung. Letztere ist für gewöhnlich zu vernachlässigen. In diesem Fall aber wird infolge der durchstrahlten Schicht zwischen Quarzplatte und Elektrode die Entladung der Elektrode nach der Quarzplatte, die immer mit einer verhältnismäßig gut leitenden Oberflächenschicht bedeckt ist, ermöglicht. Man beobachtet daher beim Belichten eine langsamere Aufladung (die bald zum Stillstand kommt) als im Dunkeln.

Tabelle 4.

Feldstärke 500 Volt/cm, ca. 35 cm Abstand der Lichtquelle.

Konzentration	Stromstärke
0,000005 molar	$15 \cdot 10^{-14}$ Amp.
0,00005 „	$62 \cdot 10^{-14}$ „
0,0001 „	$73 \cdot 10^{-14}$ „
0,00025 „	$73 \cdot 10^{-14}$ „
0,0005 „	$31 \cdot 10^{-14}$ „
0,001 „	$18 \cdot 10^{-14}$ „
0,005 „	$0,7 \cdot 10^{-14}$ „ (dunkel $1 \cdot 10^{-14}$ )

Es ist weiter von Interesse, die spektrale Beschaffenheit des für den Leitfähigkeitseffekt der Lösung in Betracht kommenden Lichtes zu kennen, und mit dem Spektralgebiet des Hallwachseffektes am festen Anthracen zu vergleichen. Tab. 5 zeigt die Wirkung verschiedener Lichtfilter auf den Leitfähigkeitseffekt der Lösung und auf den Hallwachseffekt des festen Anthracens. Das Schwächungsverhältnis ist nahezu in beiden Fällen dasselbe, d. h. für die beiden Effekte ist das gleiche Spektralgebiet wirksam. Damit ist zunächst für Anthracen bewiesen, daß der Leitfähigkeitseffekt der Lösung als Hallwachseffekt an der gelösten Molekel anzusehen ist, und dieser daher eine molekulare Eigenschaft des Körpers ist.

Tabelle 5.

Lösung.

Lichtfilter	Aufladungs- geschwindigkeit	Schwächungs- verhältnis
Ohne Kuvette . . .	0,4 Volt in 8''	$\frac{8}{12}$
Leere Kuvette . . .	0,4 „ „ 12	$\frac{8}{18}$
5 mm Hexan . . . .	0,4 „ „ 58	
5 mm Alkohol . . .	0,017 „ „ 60	
5 mm Chloroform . .	0,017 „ „ 60	
1 mm Glas . . . .	0,017 „ „ 60	
Dunkel . . . . .	0,017 „ „ 60	
Festes Anthracen.		
Leere Kuvette . . .	10 Teilstr. in 13''	$\frac{8}{13}$
Ohne „ . . . .	10 „ „ 8	
5 mm Hexan . . . .	20 „ „ 48	$\frac{7}{48}$
Ohne Kuvette . . .	20 „ „ 7	
5 mm Alkohol . . .	1 „ „ 100	
5 mm Chloroform . .	} mehr als 100''	
1 mm Glas . . . .		
Dunkel . . . . .		

In Tab. 6 sind einige andere Körper, deren Lösungen in Hexan in gleicher Weise geprüft wurden, aufgeführt. Es wurden die verwandten Kohlenwasserstoffe sowie einige Verbindungen gewählt, die nach Stark und Steubing im festen Zustand einen starken lichtelektrischen Effekt zeigen. Es ist deutlich eine Parallelität zu erkennen. Die Fortsetzung der Reihe ist im höchsten Grade wünschenswert, mußte aber wegen des großen Hexanverbrauches, mit dem die Versuche verbunden sind, verschoben werden. Es ist vorläufig danach noch nicht zu entscheiden, ob die *allgemeine* Regel besteht, daß Stoffe in Lösung sich lichtelektrisch ebenso verhalten wie im festen Zustand. Die Frage kann nur entschieden werden durch umfangreiche Versuche mit anderen Stoffen und möglicherweise anderen Lösungsmitteln. Ist aber diese Bestätigung erst in vielen Fällen erbracht, so wird man sie auch auf Fälle verallgemeinern dürfen, die aus praktischen Gründen (Mangel eines geeigneten dielektrischen Lösungsmittels) nicht

untersucht werden können. Man wird dann eventuell auch die Streitfrage nach dem primären Vorgang beim Becquerel-effekt entscheiden können.

Tabelle 6.

Gelöste Substanz	Beobachteter Effekt, annähernde Größe auf Anthracen = 20 bezogen	Hallwachseffekt der reinen Substanz nach Stark u. Steubing Anthracen = 12,5
Benzol . . . . .	0	nicht beobachtbar
Naphtalin . . . . .	0	1,2
Phenanthren . . . . .	6	8,2
Diphenylmethan . . . . .	7	17
Triphenylmethan . . . . .	0	—
Phenol . . . . .	0	2,3
$\beta$ -Naphtol . . . . .	10	10,6
Diphenylamin . . . . .	50	17
$\alpha$ -Naphtylamin . . . . .	40	15

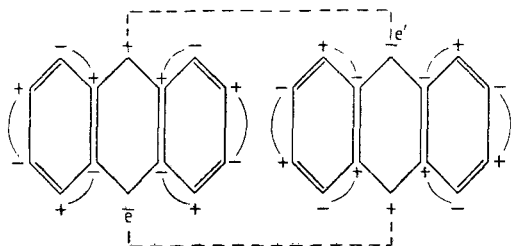
Für die Fluoreszenz und Dianthracenbildung ist jedenfalls diese Elektronenabspaltung der Molekel nicht erforderlich. Es ist fraglich, ob in kurzwelligem Licht überhaupt noch Fluoreszenz und Polymerisation eintritt. Die Isolierung des Spektralgebietes mittels Flußspatspektrograph konnte bisher nicht ausgeführt werden. Vielleicht ist es zweckmäßiger zu anderen Körpern überzugehen, bei denen dieselben Erscheinungen in längerwelligem Lichte vor sich gehen.

Der zweite Teil der Starkschen Fluoreszenztheorie, der eine partielle Abtrennung und Wiedieranlagerung der Elektronen annimmt, ist experimentell vorläufig nicht zu prüfen. Die Beobachtung von Frank und Westphal<sup>1)</sup> über die Glimmentladung in fluoreszierendem Joddampf könnte als Stütze der Anschauung herangezogen werden. Sicher ist, daß irgend eine intramolekulare Änderung des fluoreszierenden Körpers bei der Lichtabsorption eintritt. Die Annahme einer bloßen Resonanzschwingung, die allerdings unter Umständen auch zu einer Lichtemission führen kann, ist nicht haltbar. Es müßte

1) Frank u. Westphal, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges.

dann aus theoretischen Gründen das emittierte Licht dieselbe Zusammensetzung haben wie das erregende. Tatsächlich aber ist das Maximum der Fluoreszenzbanden stets spektral verschieden vom Absorptionsmaximum. Am besten wird dieser Tatsache durch die Voigtsche<sup>1)</sup> Theorie Rechnung getragen. Danach sollen die Moleküle fluoreszierender Körper zwei verschiedene Zustände annehmen können, und zwar geht bei der Absorption des Lichtes eine derartige intramolekulare Änderung vor sich, daß die Eigenperiode der Elektronen wächst, die Dämpfung abnimmt. Infolgedessen findet in diesem Zustand vornehmlich Emission statt, während die unveränderten Molekel nur merkliche Absorption zeigen.

Auch photochemische Vorgänge, speziell die Dianthracenbildung, lassen sich ohne Elektronenabspaltung als Folge eines veränderten Schwingungszustandes der Valenzelektronen auffassen. Behalten wir die Thielesche Formulierung der Anthracenmolekel bei, so können wir uns etwa folgendes Bild machen.



Die beiden Anthracenmolekel können prinzipiell schon im Dunkeln durch einen Ausgleich ihrer Ladungen, wie er durch die punktierten Linien angedeutet wird, sich zu Dianthracen vereinigen. Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher dieser Vorgang eintritt, ist offenbar abhängig von dem Grad der Anziehung, den die beiden in Betracht kommenden Elektronen  $e$  und  $e'$  durch die positiven Ladungen ihrer Molekeln erfahren. Es stellt sich demgemäß im Dunkeln ein Gleichgewicht ein zwischen Anthracen und Dianthracen, welches erfahrungsgemäß

1) W. Voigt, Arch. Néerl. (2) 6. p. 352; vgl. P. Drude, Lehrb. d. Optik p. 528.

ganz auf Seiten des Anthracens liegt. Daraus folgt, daß die Anziehung der Elektronen durch ihre eigenen Molekeln unverhältnismäßig groß ist gegenüber der Anziehung durch die Nachbarmolekeln. Infolge der Resonanzschwingungen, die die Elektronen des Anthracens beim Belichten ausführen müssen, wird die Stärke der Bindung der Elektronen an ihre Molekeln geändert, und die Wahrscheinlichkeit eines Ladungsausgleiches mit den Nachbarmolekeln vergrößert. In dem speziellen Fall würde damit das Gleichgewicht zum Dianthracen sich neigen. Es ist nicht einmal nötig, daß die bezeichneten Elektronen selbst die Schwingungen ausführen, sondern alle Elektronen, im besonderen benachbarte, werden durch ihre Schwingungen den Grad der Anziehung verändern.

Diese hier gegebene Vorstellung hat vor der früheren den Vorteil, daß sie das oft vorhandene Auftreten derselben photochemischen Reaktion in den verschiedenen Banden eines ausgedehnten Bandenspektrums interpretiert.

#### **Zusammenfassung.**

Die experimentellen Ergebnisse der Arbeit sind folgende:

1. In dem für die Fluoreszenzerregung und die Polymerisation des Anthracens wirksamen Spektralgebiet von ca. 400  $\mu\mu$  bis ca. 225  $\mu\mu$  tritt kein Hallwachseffekt auf.

2. Dagegen findet die Leitfähigkeitserhöhung des festen Anthracens in diesem Gebiete statt.

3. Es wurde ein neues lichtelektrisches Phänomen in diesem Licht aufgefunden, welches besteht in dem Austritt positiver oder negativer Ionen des festen Körpers in das Lösungsmittel unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes (Anthracen, Schwefel).

4. Das feste Anthracen zeigt den bekannten Hallwachseffekt erst unterhalb 225  $\mu\mu$ .

5. In demselben Spektralgebiet zeigen Anthracenlösungen in reinem Hexan eine starke Leitfähigkeitszunahme, die als Volumenionisation charakterisiert und als Hallwachseffekt an der gelösten Molekel aufgefaßt wurde.

6. Die unter Punkt 1 bis 5 aufgeführten Ergebnisse gelten in entsprechender Modifizierung auch für andere verwandte Körper.

Aus den experimentellen Ergebnissen wurden folgende Schlüsse gezogen:

a) Die Byksche Theorie der Dianthracenbildung ist, soweit sie die Elektronenabspaltung als primäre Wirkung annimmt, nicht haltbar.

b) Demjenigen Teil der Starkschen Fluoreszenztheorie, der eine totale Abtrennung der Elektronen annimmt, wurde die experimentelle Stütze bei verschiedenen Beispielen entzogen.

c) Es wurde auf Grund der unter 3. angeführten Beobachtung eine neue Anschauung über die Leitung in belichteten festen Isolatoren gegeben.

d) Zum Schluß wurde ein anderer Weg angedeutet, der auf elektronentheoretischer Grundlage eine Anschauung gibt über den Mechanismus photochemischer Reaktionen, speziell der Dianthracenbildung.

Die Arbeit wurde im Physik.-Chem. Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Die beschriebenen Apparate (Meßinstrumente usw.) wurden sämtlich in vorzüglicher Ausführung von dem Institutsmechaniker Hrn. Rudolph hergestellt.

Dem Direktor des Instituts, Hrn. Prof. Dr. Le Blanc, danke ich herzlich für das große Interesse, welches er meiner Arbeit entgegengebracht hat, sowie für die Bereitwilligkeit, mit der mir die vorhandenen Hilfsmittel zur Verfügung gestellt und die Anfertigung bzw. Anschaffung neuer bewilligt wurden.

(Eingegangen 5. Februar 1913.)