2. *Der Spannungseffekt, eine allgemeine Eigenschaft der lichtempfindlichen Körper;* *von Chr. Ries.*

Lichtempfindlich nenne ich hier in engerem Sinne diejenigen Körper, deren elektrische Leitfähigkeit unter dem Einflusse des Lichtes wächst; es handelt sich also hier lediglich um den inneren photoelektrischen Effekt. Die wichtigsten lichtelektrischen Substanzen und deren Eigenschaften habe ich vor 3 Jahren an anderer Stelle¹⁾ eingehend behandelt. Neu hinzu kommen als besonders beachtenswert die von Lenard und Saeland²⁾ beobachteten Leitfähigkeitsänderungen bei den Erdalkaliphosphoren und die von Goldmann und Kalandyk³⁾ nachgewiesene Erhöhung des Leitvermögens von Schwefel, Schellack, Anthracen und Paraffin, wenn die genannten Körper dem Lichte ausgesetzt werden.

Nun hat sich ergeben, daß mehrere dieser lichtempfindlichen Substanzen ihr Leitvermögen durch den Strom verbessern und zwar in zweifacher Art:

1. Die Leitfähigkeit ist bei hoher Spannung größer als bei niedriger (Spannungseffekt).

2. Die Leitfähigkeit bleibt selbst bei konstantem Strom nicht gleich, sie nähert sich vielmehr langsam einem Maximum (Dunkelträgheit).

Der Spannungseffekt am *Selen* wurde bereits von Adams⁴⁾ beobachtet, aber erst von Luterbacher⁵⁾, der ihm den Namen gab, und dann von mir⁶⁾ eingehender studiert.

1) Chr. Ries, „Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selen für die Elektrotechnik“, Harrwitz, Berlin 1908; „Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen“, Sammlung Wissen und Können 11. p. 208—239. Barth, Leipzig 1909.

2) P. Lenard u. S. Saeland, Ann. d. Phys. 28. p. 476. 1909.

3) A. Goldmann u. S. Kalandyk, Ann. d. Phys. 36. p. 589. 1911.

4) W. G. Adams, Proc. Roy. Soc. 33. p. 535. 1875.

5) J. Luterbacher, Ann. d. Phys. 33. p. 1392. 1910.

6) Chr. Ries, Programm des Theresiengymnasiums-München 1911. p. 44 ferner Ann. d. Phys. 36. p. 1055. 1911.

Am *Antimonit* fand zuerst Jaeger¹⁾ den Spannungseffekt; dagegen kam v. Martin²⁾ zu einem negativen Resultat. Bei meinen letzten Versuchen³⁾ konnte ich an allen untersuchten Antimonitkristallen den Spannungseffekt beobachten und konstatieren, daß sich der Spannungseffekt am Antimonit und Selen nur durch die Stärke unterscheidet. Die Dunkelträgheit konnte an beiden Körpern festgestellt werden.

Über die Lichtempfindlichkeit des *Schwefels* lagen lange Zeit ganz widersprechende Versuchsergebnisse vor. Bidwell⁴⁾, Charitonowsky⁵⁾ und Monckmann⁶⁾ fanden Zunahme der Leitfähigkeit bei Bestrahlung. Bidwell war jedoch der Ansicht, daß die Lichtempfindlichkeit keine Eigenschaft des Schwefels selbst, sondern in den Schwefelverbindungen mit dem Metall zu suchen sei. Auch von Threlfall, Brearley und Allen⁷⁾ wurde der Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit des Schwefels bestritten. Wigand⁸⁾ konnte am flüssigen Schwefel bei Bestrahlung keine Widerstandsänderung beobachten. Dagegen wurden in neuester Zeit von Bates⁹⁾ sowie von Goldmann und Kalandyk¹⁰⁾ durch elektrometrische Messungen deutliche Leitfähigkeitsverbesserungen am reinen Schwefel bei Bestrahlung endgültig festgestellt. Schwefel ist also lichtempfindlich. Nun hat aber Leick¹¹⁾ gefunden, daß der Widerstand einer 0,015 mm dicken Schwefelschicht beim Anwachsen der Spannung von 1 bis auf 65 Daniell im Verhältnis 3570/800 abnimmt. Aus Leicks Untersuchungen ergibt sich demnach offenbar das Auftreten des Spannungseffektes an einem neuen lichtempfindlichen Körper, dem Schwefel.

1) F. M. Jaeger, Zeitschr. f. Kristallographie **44**. Heft 1.

2) H. v. Martin, Physik. Zeitschr. **12**. p. 41. 1911.

3) Chr. Ries, Ann. d. Phys. **36**. p. 1055. 1911.

4) S. Bidwell, Phil. Mag. **20**. p. 178 u. 322. 1885.

5) P. Charitonowsky, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **18**. p. 53. 1886.

6) J. Monckmann, Proc. Roy. Soc. Lond. **46**. p. 136. 1889.

7) R. Threlfall, D. Brearley, B. Allen, Proc. Roy. Soc. Lond. **56**. p. 32. 1894.

8) A. Wigand, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. p. 495. 1908.

9) W. Bates, Electrician **63**. p. 907. 1909.

10) A. Goldmann u. S. Kalandyk, Ann. d. Phys. **36**. p. 589. 1911.

11) W. Leick, Wied. Ann. **66**. p. 1107. 1898.

Leick findet ferner, daß *Paraffin* ebenso wie Schwefel in dünnen Schichten ein besseres Leistungsvermögen zeigt als in dicken Schichten. Die Leitfähigkeit ist für Gleich- und Wechselstrom von der Stromintensität abhängig, und zwar nimmt sie mit wachsender Stromstärke zu. Diese Zunahme zeigt eine hysteresisähnliche Nachwirkung. Die untersuchten Schichten hatten eine Dicke von ca. 0,01 mm. Nach Bialobjeski¹⁾ findet für Paraffin Proportionalität zwischen Stromstärke und Spannung statt, nur bei hohen Spannungen gehorcht das Paraffin nicht mehr dem Ohmschen Gesetz. Seine Paraffinschichten waren aber stärker, nämlich 0,21 mm dick. Es scheint mir demnach der Spannungseffekt am Paraffin erwiesen zu sein. Was die Lichtempfindlichkeit von Paraffin betrifft, so konnten Goldmann und Kalandyk nur einen schwachen Effekt feststellen.

Während nun am Paraffin neben dem Spannungseffekt die Lichtempfindlichkeit nur schwach auftritt, sind beide Erscheinungen am Antimonit, Selen und Schwefel deutlich nachweisbar. Das gleichzeitige Auftreten der beiden Erscheinungen in einem Körper drängt uns unwillkürlich zwei Fragen auf.

1. Ist der Spannungseffekt eine allgemeine Eigenschaft der lichtempfindlichen Körper?

2. Ist der Spannungseffekt eine allgemeine Eigenschaft der Körper mit hohem Leitungswiderstand?

Um diese Fragen beantworten zu können, wurden zuerst andere lichtempfindliche Körper und zwar Schwefelsilber, Chlorsilber und Tellur auf den Spannungseffekt untersucht. Letzteres wurde deswegen mit ausgewählt, weil Tellur einen sehr geringen Widerstand besitzt. An allen drei Körpern konnte der Spannungseffekt beobachtet werden.

Zur Herstellung von *Schwefelsilberzellen* wurde eine Glasplatte, die auf einer Seite mit einer Silberschicht überzogen war, mit einem feinen Streifen Schwefelpulver versehen. Wurde die Platte langsam erwärmt, so verband sich der Schwefel mit dem Silber und die entstehende Schwefelsilberschicht trennte die Silberschicht in zwei Teile. Der Strom ging dann von

1) T. Bialobjeski, *Le Radium* 7. p. 48 u. 76. 1910.

dem einen Silberbelag durch das Schwefelsilber zur anderen Silberelektrode.

Die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers nimmt mit der Spannung erst langsam, dann rascher zu. Stellt man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Spannung graphisch dar, so erhält man eine Kurve, die in ihrem Verlauf denjenigen für das Selen und Antimonit gleicht. Was die Größe des Effektes betrifft, so ist Schwefelsilber zwischen Selen und Antimonit einzureihen. Die in Tab. 1 angegebenen Werte der Leitfähigkeit beziehen sich auf eine willkürliche Einheit.

Tabelle 1.

Spannung in Volt	Leitfähigkeit	
	1. Präparat	2. Präparat
2	102	92
4	103	
6	104,5	
10	107,5	102
20	117	
55	165	
110	291	337

Als an das erste Präparat nach der in der Tab. 1 angegebenen Versuchsreihe wieder 2 Volt angelegt wurden, betrug die Leitfähigkeit 122. Diese vergrößerte Leitfähigkeit nahm langsam ab. Auch die Dunkelträgheit war am Schwefelsilber deutlich zu beobachten. Der Lichteffect war groß, die Trägheit nach der Bestrahlung gering.

Chlorsilberzellen fertigte ich in der Weise, daß ich um eine Glasplatte zwei Silberdrähte parallel zueinander im Abstände von 1 mm wickelte, eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber darauf strich und das Präparat langsam erhitze, bis nach Verdampfung der Flüssigkeit eine dünne Haut von Chlorsilber sich bildete. Der Spannungseffect an diesen Präparaten stimmte mit dem am Schwefelsilber im wesentlichen überein.

Zu den Versuchen mit *Tellur* wurden zwei Platindrähte stark erhitzt und mit den Enden einer Stange von Tellur in Berührung gebracht. Es schmolz ein kleiner Teil des Tellurs;

nach dem Erkalten hielten die Drähte gut. Der Widerstand einer Zelle betrug ca. 2 Ohm. Die Messungen wurden mittels Brückenschaltung vorgenommen. Da bei größeren Spannungen Erwärmung eintritt, wurden nur Spannungen von 0,001–0,5 Volt verwendet. Gleichwohl konnte der Spannungseffekt mit Sicherheit nachgewiesen werden. Läßt man durch eine Tellurzelle von bestimmtem Widerstand einen etwas stärkeren Strom und prüft den Widerstand wieder bei der niedrigeren Spannung, so zeigt sich derselbe geringer, also die Leitfähigkeit erhöht. Doch geht die Leitfähigkeit bald gegen den ursprünglichen Wert zurück.

So ist denn unter allen lichtempfindlichen Substanzen, die bis jetzt auf den Spannungseffekt untersucht wurden, keine einzige, die nicht neben der Lichtempfindlichkeit auch den Spannungseffekt zeigt.

Nun wurde ein Columbitkristall¹⁾ geprüft, der nach v. Martin keine Lichtempfindlichkeit, aber hohen Widerstand (spez. Widerstand ca. $1 \cdot 10^8 \Omega$) besitzt. Trotz meines hochempfindlichen Galvanometers, das einen Strom von $4,2 \cdot 10^{-10}$ Amp. noch anzeigt, konnte ich keine Lichtempfindlichkeit, auch bei entsprechender Isolation keinen Spannungseffekt bis 100 Volt feststellen.

Schließlich wurden noch mehrere Körper untersucht, an denen man Änderungen der Leitfähigkeit mit der Spannung beobachtet haben will.

Schulze-Berge²⁾ und Leick³⁾ legten ein dünnes Blatt Guttaperchapapier zwischen zwei Messingplatten und erwärmten es so weit, daß sich die Guttaperchaschicht fest an die Metallscheiben anlegte. Der Widerstand einer Zelle betrug ca. 90 S.E. Bei schwachen Strömen nahm das Leitvermögen etwas langsamer zu als bei größeren Intensitäten. Ich habe die Versuche wiederholt, um zu erfahren, ob Guttapercha auch lichtempfindlich ist. Dünnes Guttaperchapapier wurde zwischen zwei durchsichtigen Silberspiegeln oder Platinspiegeln eingeschmolzen. Der Widerstand zeigte sich aber in allen Fällen unmeßbar groß.

1) Denselben haben mir die Herren Prof. Dr. Groth und Dr. Grünling in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt.

2) Schulze-Berge, Verhandl. d. Phys. Ges. Berlin 18. Dez. 1885.

3) W. Leick, Wied. Ann. 66. p. 1107. 1898.

Nach Braun¹⁾ nimmt der Widerstand des Psilomelans mit wachsender Stromstärke ab. Dagegen fanden Dufet²⁾ und Meyer³⁾ den Widerstand unabhängig von der Stromstärke. Zu letzterem Resultat bin auch ich gekommen; ich konnte an einem zugeschliffenen Psilomelanstück, das zwischen zwei Metallblechen befestigt war, weder Spannungseffekt noch Lichtempfindlichkeit beobachten.

Braun fand ferner in mehreren Fällen an Schwefelmetallen eine Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke. Bellati und Lussana⁴⁾ beobachteten ein ähnliches Verhalten an Eisenkieskristallen.

Auf Beobachtungen an flüssigen Dielektrizis soll hier nicht eingegangen werden.

Die Verschiedenheit der Versuchsergebnisse bezüglich der Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke scheint mir in der Natur der Versuchsobjekte begründet zu sein. Auf die anomalen Erscheinungen beim Spannungseffekt soll hier nicht eingegangen werden, da sie wohl in der Hauptsache auf äußere Einflüsse zurückzuführen sind.

Auf Grund meiner Versuche komme ich zu dem Schlusse: Die lichtempfindlichen Körper zeigen auch den Spannungseffekt. Dieser Satz scheint mir indes nicht direkt umkehrbar, insbesondere in bezug auf Körper mit recht geringem Widerstand, an denen ein Lichteinfluß auf das Leitvermögen nur schwer festzustellen ist.

Welche Beziehung besteht nun zwischen Lichtempfindlichkeit und Spannungseffekt? Versuche in dieser Richtung wurden insbesondere an Schwefelsilber und Selen angestellt. Bei der in Tab. 1 angegebenen zweiten Schwefelsilberzelle stieg die Leitfähigkeit für mittlere Beleuchtung bei 2 Volt um 109 Proz., bei 110 Volt dagegen unter den gleichen Bedingungen nur um 73 Proz. Ähnliches gilt für die andere Zelle. Unter mehreren Schwefelsilberzellen habe ich zwei gefunden, die bei 110 Volt eine ca. 50 mal so große Leitfähigkeit besaßen

1) F. Braun, Pogg. Ann. 153. p. 556. 1873; Wied. Ann. 1. p. 95. 1877; 4. p. 476. 1878; 19. p. 340. 1883.

2) M. H. Dufet, Compt. rend. 81. p. 629. 1875.

3) H. Meyer, Diss. Göttingen 1880; Wied. Ann. 19. p. 70. 1883.

4) M. C. Bellati u. S. Lussana, Atti R. Ist. Ven. 6. 1888.

als bei 2 Volt. Bei Belichtung erwiesen sich die Zellen bei 2 Volt Spannung recht gut lichtempfindlich, während sie bei 110 Volt kaum mehr reagierten. Die Lichtempfindlichkeit des Schwefelsilbers nimmt demnach bei Vergrößerung der Spannung ab.

Diese Versuche wurden dann an Selenzellen, die einen hohen Spannungseffekt zeigten, wiederholt. Daß das Versuchsergebnis das gleiche sein werde, war mir von vornherein nicht zweifelhaft, nachdem ich bereits früher (Programm p. 45) an einer Selenzelle mit sehr hohem Spannungseffekt bei 0,4 Volt eine höhere Lichtempfindlichkeit feststellen konnte als bei 4 Volt. Es wurde immer, wie es aus Tabb. 2 und 3 ersichtlich ist, die Leitfähigkeit und Lichtempfindlichkeit für 2 Volt, dann für 110 Volt und schließlich wieder für 2 Volt gemessen. Damit die nachfolgenden Messungen möglichst wenig beeinflußt wurden, erfolgte nur schwache Belichtung. Zwischen je zwei Messungen lag eine Pause von 3 Min.

Tabelle 2.

Spannung in Volt	Leitfähig- keit	Lichtempfind- lichkeit
2	70	190 ‰
110	111	113 ‰
2	82	132 ‰

Tabelle 3.

Spannung in Volt	Leitfähig- keit	Lichtempfind- lichkeit
2	72	270 ‰
110	110	230 ‰
2	85	230 ‰

Die in den Tabb. 2 und 3 angegebenen Versuchsergebnisse wurden mit zwei verschiedenen Zellen gewonnen. Es ergibt sich aus den Versuchen: die Lichtempfindlichkeit der Selenzellen nimmt wie bei den Schwefelsilberzellen mit Vergrößerung der Spannung ab; bei nachfolgender Anwendung einer

geringeren Spannung ist noch ein wesentlicher Empfindlichkeitsverlust vorhanden. Letzterer wurde übrigens auch bei den Schwefelsilberzellen beobachtet, aber nicht genau gemessen.

Zu den vorstehenden Versuchen wurden, wie oben schon angegeben, Selenzellen mit hohem Spannungseffekt verwendet. An Zellen, welche nur schwachen Spannungseffekt gaben, ließen sich durchweg nur geringere Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit bei Variieren der Spannung finden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Änderungen der Spannung und der Lichtintensität in gleichem Sinne auf die Leitfähigkeit lichtempfindlicher Körper wirken. Legt man eine Zeitlang eine höhere Spannung an, so wird für jede tiefere Spannung die Leitfähigkeit vorübergehend erhöht sein; auch nach jeder Lichtintensitätssteigerung zeigt sich für eine geringere Lichtstärke die Leitfähigkeit vorübergehend erhöht. Ferner ist nach vorheriger Anwendung einer höheren Spannung die Lichtempfindlichkeit für jede niedrigere Spannung vorübergehend vermindert; ebenso tritt ein vorübergehender Empfindlichkeitsverlust für jede Lichtintensität ein, wenn der lichtempfindliche Stoff kurz vorher Licht von größerer Intensität ausgesetzt wurde. Hier spielen die Trägheitserscheinungen eine große Rolle.

Fassen wir die gefundenen Resultate zusammen, so scheint mir folgendes allgemein zu gelten:

a) Die lichtempfindlichen Körper zeigen auch den Spannungseffekt.

b) Die Lichtempfindlichkeit nimmt mit Vergrößerung der Spannung ab und dieser Verlust bleibt auch bei nachheriger Anlegung einer kleineren Spannung zum Teil noch bestehen.

c) Die Abnahme der Lichtempfindlichkeit mit Vergrößerung der Spannung ist in denjenigen Körpern am größten, die den Spannungseffekt am deutlichsten zeigen.

d) Intensitätsänderungen des Lichtes und der Spannung haben dieselben Wirkungen.

e) Lichtempfindlichkeit und Spannungseffekt zeigen dieselben Trägheitserscheinungen.

Demnach besteht ein inniger Zusammenhang zwischen Spannungseffekt und Lichtempfindlichkeit, der uns einen Einblick in das Wesen dieser zwei Erscheinungen gestattet. Nach

den neueren Anschauungen über die Leitfähigkeit der Körper findet bei dem Stromdurchgang eine Bewegung von Elektronen durch den Leiter statt. Wenn nun die Leitfähigkeit in den lichtempfindlichen Körpern bei Durchgang eines stärkeren Stromes wächst, so findet eben eine Elektronenauslösung bei Zunahme der Stromstärke statt. Ich habe schon in meiner letzten Arbeit¹⁾ nachgewiesen, daß es sich bei dem Spannungseffekt nicht um Polarisierung oder Erwärmung irgend welcher Art handelt, sondern um eine Leitfähigkeitsänderung des Selens selbst, die durch den Elektronentransport hervorgerufen wird. Da nun, wie aus dieser Arbeit hervorgeht, ein inniger Zusammenhang zwischen Spannungseffekt und Lichtempfindlichkeit besteht, müssen doch auch die Leitfähigkeitsänderungen bei Belichtung lichtempfindlicher Körper auf elektronischen Vorgängen beruhen. Haben Intensitätsänderungen des Lichtes und der Stromstärke dieselben Wirkungen, so wird wohl auch die Ursache dieser Erscheinungen dieselbe sein. Damit erhält die von mir in dem genannten Programm aufgestellte Theorie der Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selens, nach welcher die Leitfähigkeitsvergrößerung des Selens bei Bestrahlung ein elektronischer Vorgang ist, wiederum eine mächtige Stütze. Diese Theorie läßt sich unmittelbar auf alle lichtempfindlichen Körper übertragen und gestattet, alle Erscheinungen in einfacher Weise zu erklären, wobei ich auf das Programm verweise. Auch die in der vorliegenden Arbeit neu gewonnenen Beziehungen zwischen Spannung und Lichtempfindlichkeit ergeben sich aus der elektronischen Auffassung des Spannungseffektes und der Lichtempfindlichkeit als ganz selbstverständlich. Beim Übergang zu einer größeren Stromstärke wird eine Anzahl derjenigen Elektronen, deren Auslösung sonst durch das Licht erfolgt wäre, bereits durch den Strom ausgelöst; die Lichtwirkung wird also schwächer ausfallen. Außerdem ist nun auch die Zahl der im Leiter freien Elektronen größer, so daß die durch Bestrahlung noch frei gemachten nur mehr geringeren Einfluß haben. Geht man wieder zu einer kleineren Stromstärke über, so tritt derselbe Fall ein, den wir sonst beim Übergang von Belichtung zur Abdunkelung beobachten

1) Chr. Ries, Ann. d. Phys. 36. p. 1061. 1911.

und als Trägheit bezeichnen. Die Leitfähigkeit kehrt nicht sofort auf ihren ursprünglichen Wert zurück. Die ausgelösten Elektronen haben sich zum Teil noch nicht an Atome angegliedert, weshalb die Leitfähigkeit noch erhöht ist, und bei sofort erfolgender Belichtung steht nur eine geringere Anzahl leicht abtrennbarer Elektronen zur Verfügung. Dagegen wird bei denjenigen lichtempfindlichen Körpern, in denen bei Vergrößerung der Spannung möglichst wenig Elektronen freigemacht werden, das Licht eine um so größere Zahl von Elektronen auslösen können.

München, 11. April 1912.

(Eingegangen 14. April 1912.)