8. *Der Spannungseffekt am Selen und Antimonit; von Chr. Ries.*

Der spezifische Widerstand des Selens ist, wie schon Adams¹⁾ beobachtet hat, eine Funktion der EMK.; der elektrische Dunkelwiderstand einer Selenzelle fällt kleiner aus, wenn er bei hoher EMK. gemessen wird, als bei niedriger. Diese Einwirkung der Spannung auf die Dunkelleitfähigkeit des Selens blieb lange fast unbeachtet; erst Luterbacher²⁾ hat die Erscheinung, welche er Spannungseffekt heißt, eingehender studiert.

Die Leitfähigkeit des Selens bleibt ferner selbst bei konstantem Strom nicht gleich, sie nähert sich vielmehr langsam einem Maximum. Eine Selenzelle nimmt also die einer bestimmten EMK. entsprechende Dunkelleitfähigkeit erst allmählich an und zwar besonders langsam bei hohen elektromotorischen Kräften. Diese Erscheinung habe ich³⁾ Dunkelträgheit genannt zum Unterschied von der Trägheit des Selens bei und nach der Bestrahlung.

Die nach längerem Stromdurchgang erhöhte Leitfähigkeit einer Selenzelle fällt, sobald man den Strom unterbricht, wieder langsam auf den anfänglichen Wert ab. Ferner kann die Leitfähigkeit einer Selenzelle vorübergehend dadurch gesteigert werden, daß man eine Zeit lang eine höhere EMK. anlegt; das Selen behält jedoch die erhöhte Leitfähigkeit bei der geringeren EMK. nicht dauernd bei; es gibt eine gewisse Erholungszeit, nach der die Zelle ihren ursprünglichen Widerstand wieder annimmt.

In der oben genannten Arbeit habe ich eine Selenzelle beschrieben, die schon innerhalb des Spannungsbereiches von

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

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

3) Chr. Ries, Programm des Theresien-Gymnasiums 1911 p. 44. Die Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selens.

0,4—4 Volt den Spannungseffekt und die Dunkelträghheit in auffallender Weise zeigte. Dagegen war der Effekt bei allen übrigen Zellen unterhalb einer Spannung von 6 Volt gering. Bei meinen neuen Untersuchungen an einer großen Reihe von Zellen konnte ich allgemein unterhalb 6 Volt nur eine schwache Wirkung konstatieren. Demnach muß man das Verhalten jener Zelle, die schon bei niedrigen elektromotorischen Kräften so stark reagierte, als einen Ausnahmefall betrachten. Um den Spannungseffekt allgemein studieren zu können, habe ich nun Spannungen bis 110 Volt angewendet, wobei ich in allen Fällen eine deutliche Wirkung konstatieren konnte.

Nur ganz trockene Zellen lassen den Spannungseffekt rein erkennen, feuchte Zellen liefern anomale Erscheinungen, wie aus Teil I und II dieser Arbeit ersichtlich ist; der III. Teil bezieht sich auf die Abhängigkeit des Spannungseffektes von der Temperatur.

Kristallisierter Antimonit zeigt, wie F. M. Jaeger¹⁾ nachgewiesen hat, ebenfalls den Spannungseffekt und die Dunkelträghheit. Leider liegen zahlenmäßige Angaben hierüber nicht vor. Es war mir von besonderem Interesse, das Verhalten des Antimonits mit dem des Selen in der angegebenen Beziehung zu vergleichen.

I. Spannungseffekt und Dunkelträghheit am trockenen Selen und Antimonit.

Zuerst wurde mit Sorgfalt eine Anzahl trockener Präparate aus meinem Vorrat von Selenzellen ausgewählt. Feuchte Zellen haben charakteristische Merkmale: ihr Dunkelwiderstand nimmt bei längerem Stromdurchgang zu, sie zeigen unipolare Leitung und Polarisationsströme. Zu den Versuchen, deren Ergebnisse in Tab. I und II und Figg. 1 und 2 angegeben werden, verwendete ich eine Selenzelle mit positivem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, also mit metallischer Leitfähigkeit; die Zelle besaß in jeder Stromrichtung genau denselben Widerstand und nicht die geringste Polarisation. Selbst als 20 Minuten lang eine Spannung von 110 Volt angelegt und dann das Präparat kurz geschlossen wurde, konnte mit meinem hochempfind-

1) F. M. Jaeger, Zeitschrift für Kristallographie 44. Heft 1.

lichen Galvanometer kein Polarisationsstrom nachgewiesen werden. Als Meßapparat benutzte ich ein Deprezgalvanometer von Siemens & Halske; der Ausschlag von 1 Skalenteil bei 2 m Abstand von Spiegel und Skala entsprach gleich $4,2 \cdot 10^{-10}$ Amp. Die genannte Zelle muß demnach als durchaus trocken und für die vorliegenden Versuche als ganz besonders geeignet betrachtet werden. Zur Kontrolle wurden die Messungen an anderen trockenen Zellen wiederholt; ein Vergleich sämtlicher Versuchsergebnisse ergab eine gute Übereinstimmung im Verhalten aller untersuchten Zellen. Bemerken will ich noch, daß die von Luterbacher verwendeten Zellen wesentliche Polarisationsströme und eigene EMK. besaßen, wodurch der Effekt mehr oder minder beeinflußt wird, wie aus Teil II dieser Arbeit hervorgeht.

Besondere Sorgfalt mußte bei höheren Spannungen auf gute Isolation verwendet werden. Die Selenzellen wurden daher vollständig in Paraffin eingeschmolzen, die Zuleitungsdrähte möglichst kurz gewählt und gut isoliert. Das Paraffinstück wurde noch mit schlechten Wärmeleitern umgeben und in mehrere ineinanderliegende Kästchen eingesetzt. Dadurch war jedes Präparat zugleich vor Temperatureinflüssen hinreichend geschützt.

Tab. I enthält die Leitfähigkeiten der Selenzelle bei Spannungen von 2—110 Volt. Die Leitfähigkeit, die hier in einer beliebigen Einheit angegeben ist, wurde 15 Sekunden nach Stromschluß und ferner nach 5 Minuten gemessen. Nach jedem Versuch trat eine Pause von 15 Minuten ein, damit die

Tabelle I.

Volt	Leitfähigkeit	
	anfangs	nach 5 Min.
2	220	222
4	222	224,5
8	223,5	226
12	225	228,3
55	250	258
110	307	318

folgende Messung durch die vorhergehende möglichst wenig beeinflusst wird. Die Dunkelträgheit, d. h. die Leitfähigkeitszunahme für ein und dieselbe Spannung innerhalb 5 Minuten nimmt mit der Spannung zu, für niedrige EMK. ist sie gering. Auch der Spannungseffekt, d. h. die Leitfähigkeitszunahme bei Vergrößerung der Spannung ist bei kleinen elektromotorischen Kräften unbedeutend. Kurve *S* in Fig. 1 veranschaulicht die Zunahme des Leitvermögens von Selen mit der Spannung (Kurve des Spannungseffektes).

Fig. 1.

Als nach einigen Tagen an die Zelle 20 Minuten lang 8 Volt angelegt wurden, konnte nur innerhalb der ersten 10 Minuten eine geringe Leitfähigkeitszunahme von 1,3 Proz. festgestellt werden, in den letzten 10 Minuten trat keine merkliche Änderung mehr ein. Bei 110 Volt dagegen war auch nach 20 Minuten noch eine deutliche Zunahme zu konstatieren. Als der Strom unterbrochen wurde, ging die Leitfähigkeit langsam auf den anfänglichen Dunkelwert zurück. In Fig. 2, Kurve *S*, ist die zeitliche Zunahme des Leitvermögens bei 110 Volt graphisch dargestellt (Kurve der Dunkelträgheit des Selen), Tab. II, mittlere Reihe, enthält das zugehörige Zahlenmaterial.

Die Zelle besaß bei 4 Volt die Leitfähigkeit 222. Als ungefähr 30 Min. lang 110 Volt und nachher wieder 4 Volt angelegt wurden, hatte sie die Leitfähigkeit 238. Dieses vergrößerte Leitvermögen behielt das Selen jedoch auch bei

Stromdurchgang nicht dauernd bei, nach 15 Min. war es auf 227 gesunken. Während also sonst bei konstanter Spannung und längerem Stromdurchgang eine Verbesserung der Leitfähigkeit eintritt, nähert sich in diesem Falle das Leitvermögen langsam abfallend dem gewöhnlichen Wert.

Tabelle II.

Minuten	Leitfähigkeit bei 110 Volt	
	Selen	Antimonit
0	270	195
2	280	217
5	288	234
10	295	256
15	300	270
20	304	280

Fig. 2.

Um zu untersuchen, ob die Leitfähigkeitszunahme bei längerem Stromdurchgang (Dunkelträgheit) etwa nur ein Vorgang ist, der sich an einer Elektrode abspielt, ließ ich bei hoher Spannung längere Zeit den Strom in der einen Richtung durchgehen, bis die Leitfähigkeit eine deutliche Zunahme erfahren hatte, und kehrte dann den Strom um. Die Zelle zeigte auch in der anderen Richtung die vergrößerte Leitfähigkeit, es ist also eine Widerstandsänderung des Selen selbst eingetreten. Wenn in einigen Fällen ein etwas geringerer

Ausschlag beobachtet wurde, so ist daran wohl die Stromunterbrechung schuld, welche stets einen Rückgang der Leitfähigkeit zur Folge hat. Übrigens ist nach Luterbacher der Effekt ja auch bei Wechselstrom zu beobachten.

Daß der Spannungseffekt und die Dunkelträchtigkeit nicht auf Joulesche Wärme zurückzuführen sind, hat Luterbacher schon nachgewiesen. Die Richtigkeit seiner Behauptung ergibt sich zweifellos aus der von mir gemachten Beobachtung, daß Zellen mit metallischer Leitfähigkeit, bei denen jede Erwärmung eine Abnahme der Leitfähigkeit bewirkt, ebenfalls die genannte Erscheinung zeigen. Dagegen kann ich der anderen Anschauung von Luterbacher, daß vielleicht Polarisierung hier im Spiele sei, nicht beipflichten. Luterbacher meint: „Einige Berechtigung bei der Erklärung des Spannungseffektes hat die Annahme von Polarisierung in der Selenzelle. Es wäre nicht unmöglich, daß der Polarisationsstrom gerade beim Durchfließen des Meßstromes bedeutend größere Werte annehmen würde und so den Widerstand der Zelle kleiner finden ließe. Die ungleiche Wirkung bei Gleichstrom und Wechselstrom fände hierdurch einigermaßen ihre Erklärung.“ Diese nicht einwandfreie Annahme einer Polarisierung dürfte wohl durch den bloßen Hinweis darauf, daß meine trockenen Zellen keine Spur von Polarisierung und doch hohen Effekt aufweisen, vollständig abgetan sein. Die Tatsache, daß mit Wechselstrom in gleicher Zeit ein geringerer Effekt erzielt wird als mit Gleichstrom, erklärt sich aus den beständigen Stromunterbrechungen. Es müßte daher zur Erzielung des gleichen Effektes der Wechselstrom entsprechend länger angewendet werden, zumal auch mit jeder Stromunterbrechung eine Leitfähigkeitsabnahme verbunden ist. Der gegen die Annahme einer Polarisierung als Ursache des Spannungseffektes vorgebrachte Grund spricht auch gegen die weitere Anschauung von Luterbacher, daß vielleicht ungleiches Erwärmen der Lötstellen der Zelle durch den Meßstrom die Ursache sei. Wächst z. B. die Leitfähigkeit im Verlaufe von 20 Min. um ungefähr 15 Proz., wie ich es bei 110 Volt gewöhnlich beobachtete, so müßte doch eine wesentliche Erwärmung der Lötstellen eingetreten sein, die mit dem Ausschalten des Stromes nicht sofort spurlos verschwinden könnte. In der Tat läßt

sich aber an meinen trockenen Zellen nach Ausschalten der Stromquelle keine Spur eines Stromes mehr feststellen. Es handelt sich also bei den Erscheinungen des Spannungseffektes und der Dunkeltrgheit nicht um Polaristion oder Erwrmung irgendwelcher Art, sondern, wie ich schon oben betont, um eine Leitfhigkeitsnderung des Selen selbst, welche durch den Elektronentransport hervorgerufen wird. Ein krftiger Strom (Elektronenstrom) vermag demnach auf Selen in hnlicher Weise einzuwirken wie eine Lichtquelle oder elektrische Schwingungen, welche eine Auslsung von Elektronen aus dem Selen bewirken, wie ich in dem genannten Programm ausfhrlich auseinandergesetzt habe. Ich hoffe fr die Annahme von elektronischen Vorgngen bei diesen Erscheinungen bald weitere Grnde anfhren zu knnen.

Zu den Versuchen mit Antimonit hat mir in liebenswrdigster Weise Hr. Prof. Dr. F. M. Jaeger in Groningen Antimonitkristalle von Shikoku in Japan zur Verfgung gestellt. Es wurde eine sehr dnne Platte ausgeschnitten, zwischen zwei Kupferblechen befestigt und das Ganze in Paraffin eingeschmolzen. Besondere Sorgfalt war auf gute Isolation der ganzen Versuchsanordnung zu verwenden.

Tab. III enthlt die Leitfhigkeit bei verschiedenen Spannungen; es wurde bei jeder Messung immer nur 15 Sek. der Strom eingeschaltet und dann eine entsprechende Pause gemacht. Der Spannungseffekt ist am Antimonit bedeutend strker als am Selen, die Kurve des Spannungseffektes zeigt aber denselben Verlauf, wie aus Fig. 1 (*A* Kurve des Spannungseffektes am Antimonit) zu ersehen ist, wenn man in der Zeichnung die Einheit der Leitfhigkeit des Antimonits entsprechend kleiner annimmt. Auch die Dunkeltrgheit tritt am Antimonit viel deutlicher hervor wie am Selen; in Tab. II sind die Leitfhigkeitsnderungen am Selen und Antimonit innerhalb 20 Min. bei 110 Volt angegeben, Fig. 2 enthlt die Kurven der Dunkeltrgheit am Antimonit (*A*) und Selen (*S*).

Tabelle III.

Volt	4	8	12	55	110
Leitfähigkeit	11	12,5	13,7	31	72,7

Eine Antimonitzelle hatte bei 8 Volt die Leitfähigkeit 12,5, bei 110 Volt anfangs die Leitfähigkeit 72,7, nach 5 Min. bereits 94,5. Als nun wieder 8 Volt angelegt wurden, betrug das Leitvermögen 22,5, um innerhalb 6 Min. trotz des Stromdurchganges auf 19 abzufallen.

Ein Vergleich sämtlicher Versuchsergebnisse am Antimonit und Selen ergibt, daß die Spannung den Widerstand des Antimonits in derselben Weise zu beeinflussen vermag wie beim Selen.

II. Anomale Erscheinungen beim Spannungseffekt.

In dem genannten Programm p. 25 habe ich eine Erscheinung beschrieben, die ich anomalen Spannungseffekt nannte. In anomalen Zellen fällt bei längerem Stromdurchgang die Leitfähigkeit erst rasch, dann langsam ab. Ein weiterer beträchtlicher Rückgang des Leitvermögens findet statt, wenn man die Spannung vorübergehend erhöht. Bei der geringeren Spannung ist dann die Leitfähigkeit des anomalen Selens wesentlich kleiner, doch tritt allmählich wieder eine Erholung ein, die Leitfähigkeit wächst wieder langsam auf den ursprünglichen Wert an. Der Einfluß der Spannung äußert sich demnach bei den anomalen Zellen in genau entgegengesetzter Weise wie bei den normalen. Als Ursache des anomalen Spannungseffektes habe ich die Feuchtigkeit erkannt. Bei meinen letzten Versuchen fand ich nun einige Selenpräparate, die teils normalen, teils anomalen Spannungseffekt aufweisen. Eine derartige Beobachtung hat auch Luterbacher beschrieben. Meine schon früher geäußerte Ansicht, daß das merkwürdige Verhalten jener Luterbacherschen Zelle auf eine geringe Feuchtigkeit jener Zelle zurückzuführen sei, bestätigen meine neueren Versuche.

Tab. IV enthält die Leitfähigkeitsänderungen einer Selenzelle bei verschiedenen Spannungen. Das Präparat zeigt unterhalb 12 Volt normalen, oberhalb dieser Grenze anomalen Spannungseffekt, wie bei Luterbacher. Ähnlich verhielt sich die Zelle, auf die sich Tab. V bezieht. Beide Selenzellen haben die Eigenschaft, daß ihr Leitvermögen, wie aus der dritten Reihe ersichtlich ist, bei längerem Stromdurchgang sinkt, ein charakteristisches Merkmal für feuchte Zellen.

Tabelle IV.

Volt	Leitfähigkeit	
	anfangs	nach $\frac{1}{2}$ Min.
2	220	< 220
4	240	235
8	250	247
12	250	—
110	236	—

Tabelle V.

Volt	Leitfähigkeit	
	anfangs	nach 1 Min.
2	200	181
4	200	193
8	205	200
12	194	—
110	191	182

Eine Zelle, welche die Leitfähigkeit 150 besaß und sich vollständig anomal verhielt, so daß der normale Spannungseffekt überhaupt nicht beobachtet werden konnte, wurde $\frac{1}{4}$ Stunde lang in trockene Luft von 40° gebracht und nach langsamer Kühlung geprüft. Das Präparat zeigte jetzt bedeutenden Spannungseffekt und bei geringer Spannung auch schwach die Dunkelträgheit, wie aus Tab. VI ersichtlich ist; dagegen machte sich bei hoher Spannung und längerem Stromdurchgang ein langsamer Rückgang der Leitfähigkeit bemerkbar, ein Zeichen, daß die Feuchtigkeit noch nicht vollständig

Tabelle VI.

Volt	Leitfähigkeit	
	anfangs	nach 1 Min.
2	40	40
4	42	42,5
8	45	46
12	50	50
110	99	96,7

ausgetrieben war. In anomalen Zellen lagern sich normaler und anomaler Spannungseffekt übereinander.

III. Abhängigkeit des Spannungseffektes von der Temperatur.

Der Spannungseffekt ist mit der Temperatur in hohem Grade veränderlich, der Zusammenhang zwischen beiden scheint nicht einfacher Natur zu sein. Die Präparate befanden sich bei diesen Versuchen in einem mit Paraffin gefüllten Gefäß. Da die Leitfähigkeit bei Konstanthalten der Temperatur Hysteresiserscheinungen (vgl. Ries, Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik p. 19. Harrwitz, Berlin 1908) zeigt, so muß bis zur Erreichung annähernder Konstanz abgewartet werden. Dies nimmt geraume Zeit in Anspruch. Bei meinen Versuchen war es notwendig, bei jeder Temperatur mit der Messung nur so lange zu warten, bis sich die Leitfähigkeit innerhalb 1 Min. nicht mehr änderte. Dann wurden statt 2 Volt rasch 110 Volt angelegt und nach 15 Sek. die Leitfähigkeit bestimmt, so daß die bei jeder Temperatur nötigen zwei Messungen in weniger als 1 Min. erledigt werden konnten. Der Effekt ist berechnet aus den Leitfähigkeiten bei 110 bzw. 2 Volt für Temperaturen von 0 bis 150° C.

Tabelle VII.

	Temperatur	Leitfähigkeit		Effekt in %
		bei 2 Volt	bei 110 Volt	
Zelle I	15°	90	173	92,2
	65	840	1455	73,2
	88	2700	4818	78,4
	108	6800	10182	49,7
	130	16000	24545	53,4
	150	42000	65454	55,8
Zelle II	15	130	196	51
	75	1900	2600	37
	106	7400	12910	74,5
	113	10000	22545	125
Zelle III	0	240	315	31,3
	15	200	264	32
	66	1350	1727	27,9
	87	2900	3455	19,1
	97	3900	4909	25,9

Tab. VII enthält die Versuchsergebnisse mit drei Zellen, die Kurven in Fig. 3 veranschaulichen die Größenänderungen des Spannungseffektes mit Temperaturerhöhung. Die Zellen I

Fig. 3.

und II besaßen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, die Zelle III unterhalb 20° positiven, oberhalb dieser Temperaturgrenze aber negativen Temperaturkoeffizienten. Der Effekt nahm im allgemeinen mit Temperaturerhöhung zuerst ab, bei höherer Temperatur dagegen trat eine Zunahme des Spannungseffektes ein; besonders stark war diese bei Zelle II, an der bei 113° ein 2½-mal so starker Spannungseffekt als bei Zimmertemperatur und eine ganz enorme Dunkelträgheit zu konstatieren war. Die Kurven erinnern in ihrem Verlauf sehr an die Leitfähigkeitskurven von Selen (vgl. Ries, 1908. p. 20), auch dort können wie bei Kurve I oft mehrere Wendepunkte auftreten. Ich hoffe, diese Erscheinungen bald noch näher studieren zu können.

München, 11. Oktober 1911.

(Eingegangen 16. Oktober 1911.)