



# Der Becquereleffekt an Kupferoxydelektroden

<https://hdl.handle.net/1874/286901>

4 apr 1922. 1927

DER BECQUERELEFFEKT  
AN  
KUPFEROXYDELEKTRODEN

W. J. D. VAN DIJCK

Diss.  
Utrecht

1927

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.











UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3969 3431



*Diss Utrecht 1927*

**DER BECQUERELEFFEKT  
AN KUPFEROXYDELEKTRODEN**

---

**PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN  
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS-  
EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNI-  
VERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN  
DEN RECTOR MAGNIFICUS Dr. A. NOORDTJII,  
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GOD-  
GELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN  
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE  
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER  
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN  
OP VRIJDAG 8 JULI 1927, DES NAMIDDAGS  
TE 5 UUR, DOOR  
WILLEM JOHANNES DOMINICUS VAN DIJCK,  
GEBOREN TE UTRECHT.**

---

**BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.**





*Bij het eindigen van mijn academische studie breng ik mijn oprechten dank aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.*

*Hooggeleerde ORNSTEIN, Hooggeachte Promotor, de jaren waarin ik onder U en met U heb mogen werken zijn voor mij van buitengewone beteekenis geweest. Uw krachtige persoonlijkheid heeft door Uw belangstelling in mijn persoon en de vriendschappelijke wijze, waarop U steeds met mij omgingt, een zeer belangrijken invloed op mijn vorming als mensch uitgeoefend. Voor het vele, dat U voor mij gedaan hebt en het vele, dat U mij in menig opzicht geleerd hebt, zeg ik U mijn zeer hartelijken dank.*

*U, Hooggeleerde Heeren Professoren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, dank ik voor het genoten onderwijs.*

*In het bijzonder dank ik U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeleerde KRUIJT, Hooggeleerde SCHOORL en U, Hooggeleerde RUTTEN, voor Uwe belangstelling in mijn werk en de daadwerkelijke hulp, die ik van U mocht ondervinden.*

*Hooggeleerde MOLL, Uwe experimenteele colleges zijn voor mij steeds een aangename herinnering. Voor wat Gij tot mijn vorming als experimentator hebt bijgedragen, betuig ik U mijn hartelijken dank.*

*Vrienden, medewerkers op het Physisch Laboratorium, U dank ik voor den prettigen omgang, dien ik steeds met U had en voor de hulp en de medewerking, die ik van U heb ondervonden.*



The first section of the report deals with the general situation of the country and the progress of the war. It is followed by a detailed account of the military operations in the various theaters of war. The author then discusses the political and economic conditions of the different nations and the impact of the war on their internal affairs. The report concludes with a summary of the author's observations and a forecast for the future course of the conflict.





THE UNIVERSITY OF CHICAGO

# INHALTSVERZEICHNIS.

---

	Seite.
<i>Einleitung</i> . . . . .	249
<i>Experimenteller Teil</i> : Die Anordnung . . . . .	250
Die Messungen . . . . .	257
<i>Theoretischer Teil</i> : Prüfung der Theorie von Goldmann und Brodsky . . . . .	273
Die Frage nach dem Primärprozess	274
Die einfache chemische Theorie der photoelektrischen Charakteristik	278
Einfluss der Gitterstruktur . . . . .	281
Thermodynamische Folgerungen . . . . .	285
Über gewisse Abnormalitäten in sauren Lösungen . . . . .	292
<i>Anhang</i> : Bestimmung der elektrostatischen Kapazität der Photoelektrode . . . . .	295
Die absolute Strahlungsmessung mittels spezieller Thermosäule . . . . .	297
<i>Zusammenfassung</i> . . . . .	300

---





# Der Becquereleffekt an Kupferoxydelektroden.

Von

W. J. D. van Dyck.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Mit 24 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 27.)

## Einleitung.

Als Becquereleffekt bezeichnet man bekanntlich die Erscheinung, dass gewisse Substanzen, als Elektroden in geeignete Elektrolyte gebracht, gegen diese Elektrolyte eine vom auffallenden Lichte abhängige Potentialdifferenz zeigen. Das Studium dieses Effektes scheint wichtig für unsere Kenntnisse des photochemischen Mechanismus; nicht nur bekommen wir in diesem Falle Aufschlüsse sowohl von chemischer wie optischer, elektrischer und eventuell auch thermischer Art, sondern die elektrischen Messmethoden sind äusserst genau und gestatten uns, auch sehr rasch verlaufende Prozesse quantitativ zu verfolgen, wodurch wir am meisten Aussicht haben, den Primärprozess zu entdecken. W. C. McC. Lewis sagt in seinem „A System of Physical Chemistry“ über den Becquereleffekt: „Although sufficient work has not yet been carried out to allow us definitely to say what the mechanism of the process is —, yet the phenomenon is a marked one, and from its nature seems likely ultimately to throw a great deal of light upon the mechanism of photo-effects.“

Meine erste Absicht war, den Becquereleffekt der Silberhalogene näher zu untersuchen im Anschluss an Experimente an photographischen Platten, welche im hiesigen Physikalischen Institute im Gange waren. Ein Überblick über die schon ziemlich grosse Literatur auf diesem Gebiete machte mir aber klar, dass die Verhältnisse an Silberhalogenelektroden so verwickelt liegen, dass es besser schien, einen einfacheren Fall zu studieren und zu sehen, ob hier etwas über den primären Prozess ausfindig gemacht werden konnte. Man könnte danach versuchen, diese Kenntnis auf verwickeltere Probleme zu übertragen. Die Wahl fiel dabei auf Kupferoxyd. Nicht nur ist bei dieser Substanz der Effekt ausserordentlich kräftig, sondern es liegt auch das



wirksame Spektralgebiet im sichtbaren, wo die Intensität der gebräuchlichen Lichtquellen genügend gross ist, um ihre genaue Messung möglich zu machen. Die Tatsache, dass auch rotes und ultrarotes Licht wirksam ist, hat nebenbei den Vorteil, dass die Anzahl der Photoreaktionen, die für den Effekt verantwortlich gemacht werden könnten, viel kleiner wird, da die verfügbare Quantenenergie nur sehr gering ist bei diesen Frequenzen. Weiter ist Cuprioxyd fast schwarz, hat wenigstens keine spezifische Absorption in dem in Betracht kommenden Spektralgebiete, das Gleichgewicht Kupfer—Cuproxyd—Cuprioxyd—Sauerstoff ist ziemlich gut bekannt und es sind auch die Kristallstrukturen der Oxyde gemessen worden.

Die Untersuchungen schliessen sich an die Experimente von A. Goldmann und J. Brodsky<sup>1)</sup> und A. v. Samsonow<sup>2)</sup> an, welche schon wahrscheinlich machten, dass Kupferoxyd nur als eine Sauerstoffelektrode wirkt, die Sauerstoffkonzentration an der Elektrode jedenfalls bestimmend ist. Weiter haben diese Untersuchungen schon dargestellt, dass der Elektrolyt nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Es war also möglich, mit möglichst einfachen Ionenverhältnissen zu arbeiten, was für das Verständnis der doch schon komplizierten Erscheinungen ein grosser Vorteil ist. Die experimentellen Resultate sind schon teilweise veröffentlicht worden in die Transactions of the Faraday Society Nr. 63, Vol. XXI, Part 3, 1925, welche in die Zeitschr. f. Physik. Chemie **120** (1926) übernommen sind.

## Experimenteller Teil.

### Die Anordnung.

Die elektrische Messeinrichtung, womit die Photozelle untersucht wurde, wurde nach einer Anzahl von Vorversuchen schliesslich im allgemeinen nach dem durch Fig. 1 wiedergegebenen Schema angeordnet.

Einfachheitshalber wurde aber bei einigen Messungen nur ein Teil der Anordnung gebraucht. In einzelnen Fällen, wo grosse Empfindlichkeit der Strommessung nötig war, wurde das Mollgalvanometer  $G^3)$  durch eins von Siemens ersetzt, mit einem Spulwiderstande von  $300 \Omega$ . In den Fällen, wo auf grosse Geschwindigkeit geachtet wurde, wurde

1) Ann. d. Physik **44**, 849 bis 915 (1914).

2) Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 141 (1919).

3) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 31. Mai und 28. Juni 1913, Vol. XVI.; Proc. Phys. Soc. London **35**, 253 (1923).



statt des Mollgalvanometers das Torsionsaitengalvanometer<sup>1)</sup> verwendet mit einer Halbschwingungsdauer von  $\frac{1}{100}$  Sekunde und einer Empfindlichkeit von etwa  $3 \times 10^{-4}$  Amp. für 1 mm Skalenausschlag.

Die Beleuchtung der Photozelle und die Messung der Lichtintensität geschah mit der Aufstellung der Fig. 2.

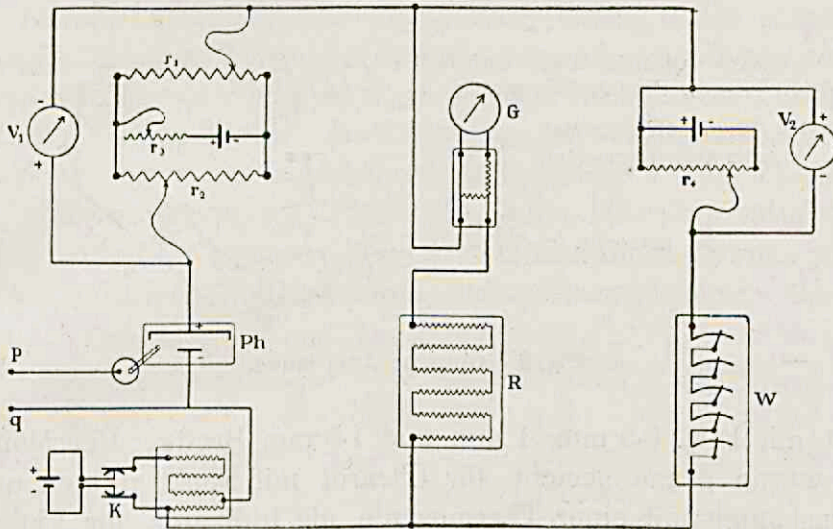


Fig. 1. Elektrische Messanordnung.

$V_1$  = Westonpräzisionsvoltmeter bis 3 Volt.

$r_1$  = Ruhstratwiderstand max. 29  $\Omega$ .

$r_3$  = Ruhstratwiderstand max. 44  $\Omega$  mit 2 Volt-Akkumulator.

$r_2$  = Ruhstratwiderstand max. 29  $\Omega$ .

$Ph$  = Photozelle mit nebengestellter Normalkalomelektrode.

$p$  und  $q$  = Anschluss an einer Poggendorffschaltung mit Kompensator von O. Wolff, Westonelement und Siemens & Halske 300  $\Omega$ -Galv. zur Potentialbestimmung.

$K$  = Kommutator mit 2 Volt-Akkumulator und Stöpselwiderstand von Hartmann & Braun von 0.1 bis 1111  $\Omega$ .

$G$  = Mollgalvanometer mit Vorschaltwiderstand und Nebenschluss zur Einstellung auf  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{1}{1000}$  und  $\frac{1}{10000}$  der Maximalempfindlichkeit bei gleichbleibender Dämpfung.

$R$  = Stöpselwiderstand von Hartmann & Braun von 0.1 bis 111111  $\Omega$ .

$V_2$  = Siemens & Halske-Präzisionsvoltmeter bis 3 Volt.

$r_4$  = Ruhstratwiderstand max. 830  $\Omega$  mit 2 Volt-Akkumulator.

$W$  = Hartmann & Braun-Kurbelwiderstand von 1 bis 11111  $\Omega$ .

Die Lampe brannte mit einer Akkumulatorenbatterie von 6 Volt und 150 A.-St., welche nicht gleichzeitig anderweit benutzt wurde.

Der Doppelmonochromator  $M$  nach van Cittert<sup>2)</sup> war besonders

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenkunde 46, 378 (1926).

<sup>2)</sup> Revue d'Optique théorique et instrumentale 2, 57 (1923).



lichtstark und frei von falschem Lichte. Durch Herausnahme des mittleren Spalts des Monochromators konnte auch weisses Licht verwendet werden. Bei den Versuchen wurden drei verschiedene Spaltbreiten

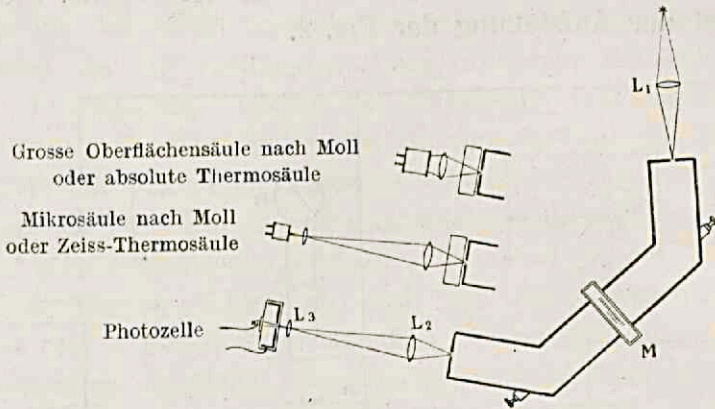


Fig. 2. Optische Anordnung.

benutzt mit bzw. 0.5 mm, 1 mm und 1.5 mm Breite. Der Monochromator wurde genau geeicht, für Ultrarot mit Spektrallinien und Absorptionskanten mit einer Thermosäule als Indikator, für Violett und

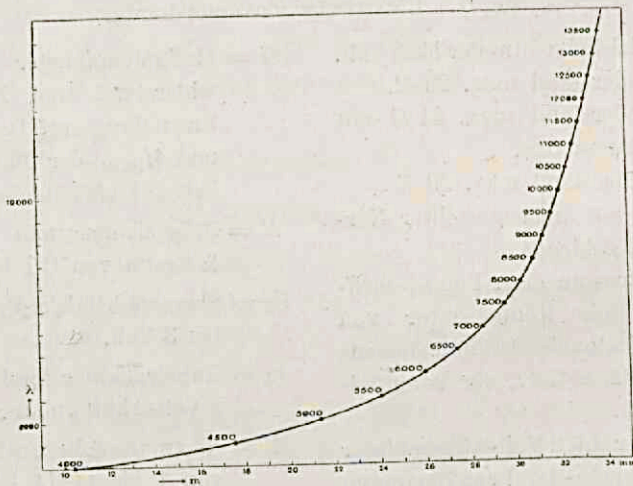


Fig. 3. Dispersionskurve des Monochromators.

Ultraviolett mit Spektrallinien auf photographischem Wege und im sichtbaren Gebiete mit einem Hilger-Spektroskop mit Wellenlängenteilung, welche Teilung mit Spektrallinien kontrolliert worden war. Das Resultat zeigt Fig. 3, worin die Wellenlänge als Funktion der Lage der Mittelspalte aufgetragen ist.

Die Messung der Lichtintensität geschah mit Thermosäule und geeignetem Galvanometer. Es wurden benutzt eine Zeissthermosäule, deren empfindliche Oberfläche an die Stelle der Photozelle kam, in Verbindung mit einem Zernikegalvanometer<sup>1)</sup>, eine Mikrosäule und eine grosse Oberflächensäule nach Moll mit Mollgalvanometer und eine spezielle, absolute Thermosäule<sup>2)</sup>, wodurch sofort die Strahlung in Watts bekannt wurde, kombiniert mit einem  $10\Omega$ -Galvanometer von Siemens. Die Mikrosäule wurde wie die Zeissthermosäule verwendet, die beiden anderen wurden vor die Linse  $L_3$  geschoben, wodurch die Photozelle an ihrer Stelle bleiben konnte. Die Durchlässigkeit der Linse  $L_3$  für die verschiedenen Farben wurde durch einen besonderen Versuch gemessen.

Die Konstruktion der Photozelle habe ich während der Untersuchung mehrmals geändert. Die ersten Messungen wurden angestellt mit einer massiven Kupferelektrode aus Elektrolytkupfer. Das Kupfer

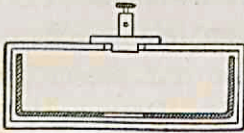


Fig. 4.

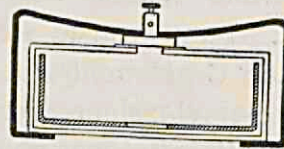


Fig. 5.

wurde vorher abgeätzt mit Salpetersäure und, nachdem es mit Wasser abgespült worden war, nach den Angaben M. H. Rigollots<sup>3)</sup> in einem Bunsenbrenner mit reichlichem Luftüberschuss oxydiert, bis eine gleichmässige, schwarze Schicht entstanden war. Grosse Vorsicht musste angewandt werden, dass die Schichtdicke nicht zu gross wurde, da sonst während der Kühlung Risse in der Oxydschicht entstanden.

Die Elektrode war ein kurzer Zylinder von nebenstehender Form (siehe Fig. 4); sie wurde mittels eines Gummiringes in ein Loch einer Glasküvette hineingedrückt. In dieser Weise war eine schnelle Auswechslung der Elektrode möglich. Ein Nachteil dieser Konstruktion war aber, dass beim Umlegen des Gummiringes Beschädigung des Schichtrandes unvermeidlich war.

Eine verbesserte Konstruktion bestand dann darin, dass die Kupferelektrode mit einem Stahlbügel flach gegen die Glaswand angepresst wurde, mit einem flachen Gummiring als Zwischenschicht, welche Konstruktion sich sehr gut bewährte (siehe Fig. 5).

<sup>1)</sup> F. Zernike, Amsterdam Proceedings **24**, 239 (1921).

<sup>2)</sup> Handelingen von het XIX. Nederl. Natuur- en Geneesk-Congres 1923. Siehe auch Anhang.

<sup>3)</sup> Journ. de Physique (3) **6**, 520 (1897).



Weiter hat sich herausgestellt, dass der Schwefel des vulkanisierten Gummis schnell Anlass gibt zur Bildung von Schwefelkupfer. Nach mehreren misslungenen Proben mit anderen Dichtungsmaterialien wurde wieder zurückgekehrt zum Gummi, der aber vorher mit Schwefelkohlenstoff von freiem Schwefel befreit wurde.

Die letzten Versuche wurden gemacht mit einer Platinelektrode, auf der elektrolytisch Kupfer niedergeschlagen worden war, welches danach in einem elektrischen Ofen zu  $CuO$  oxydiert wurde. Die Platinelektrode hatte eine Oberfläche von  $2 \times 14 \times 15 \text{ mm}^2$ ; die Verkupferung geschah mit folgender Lösung: 50 g  $CuSO_4$  (krist.), 500 g  $H_2O$ , 25 g  $H_2SO_4$  (konz.), 25 g  $C_2H_5OH$ ; die Stromstärke betrug 80 Milliamp. und die Verkupferung dauerte 30 bis 60 Sekunden. Vorher wurde das Platin in kochendem Königswasser abgeätzt und mit destilliertem Wasser abgewaschen. Nach der Verkupferung wurde die Elektrode unmittelbar in destilliertem Wasser abgespült und sofort zwischen Filtrierpapier getrocknet. Dann wurde sie in einem offenen, elektrischen Ofen auf 450 bis 500° C gebracht<sup>1)</sup> und 3 bis 4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Bei einzelnen Versuchen wurde der Ofen mit Sauerstoff gespült; das Resultat war aber nicht verschieden. Nach dieser Methode bekommt man eine Schicht von reinem  $CuO$  auf Platin und es ist dabei der Vorwurf behoben, welchen man gegen die Methode von Rigollot erheben kann, dass beim oberflächlichen Oxydieren von einem Stück Kupfer niemals eine homogene Substanz vorliegt, sondern immer ein Gemisch von Kupferoxyd und Kupferoxydul.

Bei den endgültigen Versuchen dauerte die Verkupferung der Platinplatte immer 60 Sekunden und es errechnet sich, dass in diesem Falle die Kupferoxydschicht eine Dicke von  $0.74 \times 10^{-3} \text{ mm}$  erreichte (spez. Gewicht  $CuO = 6.4$  gesetzt).

Nach Landolts Tabellen ist der Brechungsindex von  $CuO$  für blaues Licht 3.18 und für rotes 2.63. Für eine Wellenlänge von  $0.6 \mu$  in vacuo ist also die zugehörige Wellenlänge in  $CuO$   $0.23 \mu$ , so dass für diese Farbe die  $CuO$ -Schicht etwa drei Wellenlängen dick war.

Es hat sich weiter herausgestellt, dass es mit diesen völlig gleichmässig mit Kupferoxyd bedeckten Elektroden gleichgültig war, ob nur die belichtete Stelle mit der Flüssigkeit in Kontakt stand, oder auch noch nicht belichtetes Kupferoxyd mit in den Elektrolyten tauchte. Darum ist bei den letzten Versuchen die ganze Platinelektrode einfach in eine

<sup>1)</sup> Vgl. die Daten, welche Ruer und Bode angeben für die Herstellung von möglichst reinem  $CuO$  bei ihren Atomgewichtsbestimmungen des Kupfers. Ber. d. D. Chem. Ges. 1925, Nr. 5.



Küvette getaucht worden, wodurch alle Möglichkeit von Beschädigung der Oxydschicht fortfiel.

Endlich wurden auch Versuche angestellt mit weniger weit oxydierten Elektroden, so dass absichtlich eine mehr oder weniger grosse Oxydmenge anwesend war. Das auf Platin niedergeschlagene Kupfer wurde dazu nach Allen D. Garrisons Angaben<sup>1)</sup> einige Sekunden in eine Cuprichloridlösung getaucht, wobei sich festes Cuprochlorid bildete, das nachher mit kaltem, destilliertem Wasser mehrere Stunden hydrolisiert wurde.

Auch wurden Versuche angestellt mit durch chemische Mittel oxydierten Elektroden, wobei das mit Kupfer überzogene Platin kürzere oder längere Zeit in eine heisse Lösung von Kaliumpersulfat (100 g  $H_2O$ , 5 g  $NaOH$ , 1.5 g  $K_2S_2O_8$ ) gebracht wurde. Die Temperatur wurde variiert von 80 bis 100° C. In dieser Weise konnte man sehr schöne Oxydschichten bekommen und den Grad der Oxydation durch die Temperatur und die Eintauchzeit ändern. In kochender Lösung dauerte es mehrere Stunden, bevor die ganze Kupferschicht in eine tief-schwarze Kupferoxydschicht umgewandelt war. Mittels einer warmen, vorher ausgekochten, verdünnten Lösung von Salzsäure konnte leicht festgestellt werden, ob noch nicht oxydiertes Kupfer da war, weil die beiden Oxyde rasch angegriffen werden und sich auflösen, während etwa anwesendes Kupfer übrig bleibt. Es stellte sich heraus, dass auch ganz winzige Kupfermengen sich in dieser Weise erkennen liessen.

Endlich wurden auch Versuche gemacht mit natürlichem  $Cu_2O$  von verschiedenen Fundstellen<sup>2)</sup>. Aus dem Material wurden in üblicher Weise mit Kanadabalsam auf Glas gekittete Dünnschliffe angefertigt bis zu einer Dicke von etwa 0.1 mm. Dann wurde mit grosser Vorsicht der Kanadabalsam gelöst und der Dünnschliff auf eine mit einem kleinen Loch (2 mm Durchmesser) versehene Küvette gekittet, so dass das Loch abgeschlossen wurde. Die Küvette wurde dann mit Elektrolyt gefüllt, mit einer Elektrode versehen (Quecksilberkontakt wurde auch versucht, aber wegen der Kapillarkräfte ungeeignet befunden) und die ganze Küvette als eine Elektrode in eine grössere Küvette eingetaucht (siehe Fig. 6). Vielfach hatte das Mineral feine Risse. Diese wurden gedichtet, indem man die kleine Küvette mit alkoholischer Schellacklösung füllte, und die durch die Risse dringende Lö-

<sup>1)</sup> Journ. of Physical Chemistry 28, 279 bis 284 (1924).

<sup>2)</sup> Herr Prof. L. Rutten war so freundlich, mir diese Mineralien aus seiner Sammlung zur Verfügung zu stellen und die erforderlichen Dünnschliffe für mich anfertigen zu lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlich danke.



sung an der anderen Seite schnell verdampfen liess, wobei der Schellack übrig blieb. Durch kurzes Nachspülen mit reinem Alkohol wurde nach dem Dichten die Elektrode wieder gereinigt. Es hat sich gezeigt, dass die in dieser Weise gemachten Elektroden einen ausserordentlich hohen Widerstand besaßen, von mehreren Millionen Ohm. Dadurch konnten keine zuverlässigen Messungen angestellt werden; mit einem Siemensgalvanometer von hohem Widerstande ( $10000 \Omega$ ) konnten aber photoelektrische Effekte qualitativ nachgewiesen werden.

In allen Fällen wurde als zweite Elektrode eine Bleiplatte verwendet mit einer Oberfläche von etwa dem Hundertfachen der Photoelektrode. Es wurde dieses Material bei den Vorversuchen angewendet, weil sein Potential in dem gebrauchten Elektrolyte (norm.  $KNO_3$ ) dem Nullpotential sehr nahe liegt. Da beim Nullpotential, wie Goldmann und Brodsky gezeigt haben, der Photoeffekt von  $CuO$  seinen grössten Wert erreicht, konnte eine spezielle Einrichtung, die Photoelektrode auf das günstigste Potential zu polarisieren, fortgelassen werden, was eine experimentelle Vereinfachung bedeutet.

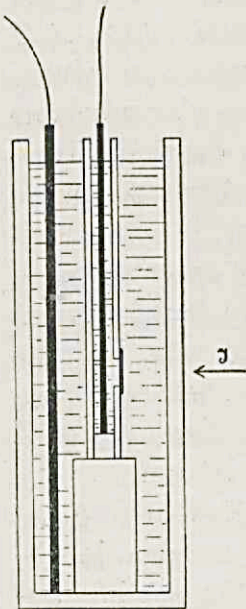


Fig. 6.

Durch einzelne Versuche wurde festgestellt, dass die Bleielektrode nach kurzer Zeit ein sehr konstantes Potential erhält von etwa  $+0.04$  Volt (norm. Kalomelektrode gleich  $+0.56$  Volt gesetzt). In weiteren Versuchen wurde geprüft, ob dieses Potential sich durch das Anschalten der Photoelektrode und durch das Hindurchgehen des Polarisationsstromes vielleicht änderte. Dieses war im allgemeinen wohl der Fall, aber diese Änderung konnte ruhig vernachlässigt werden gegen die an der Photoelektrode selbst auftretenden Potentialänderungen. Es genügte also, das Potential der Bleielektrode von Zeit zu Zeit mit jenem der Kalomelektrode zu vergleichen.

Das Elektrolyt war fast immer eine Normallösung von Kaliumnitrat. Es wurde ein Nitrat verwendet, um möglichst einfache Ionenverhältnisse zu bekommen, und zwar Kaliumnitrat wegen der fast gleichen Ionenbeweglichkeit beider Ionen, wodurch elektromotorische Kräfte, verursacht durch etwaige Konzentrationsunterschiede fortfallen, und ferner eine hohe Konzentration, damit einfache Bedingungen an der Doppelschicht an der  $CuO$ -Elektrode gelten<sup>1)</sup> und zu gleicher Zeit nur

<sup>1)</sup> Siehe z. B. die Arbeiten von O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 508 (1924).



ein geringer Widerstand auftritt. Einige Vorversuche wurden mit anderen Lösungen gemacht, hauptsächlich um einige Experimente von Goldmann und Brodsky zu wiederholen und die Sicherheit zu erlangen, dass die von ihnen erhaltenen Resultate auch bei meinen Versuchen verwendet werden dürften.

Die Bleielektrode stand immer der Photoelektrode unmittelbar gegenüber und war mit einem Loche versehen, wodurch das Licht auf die Photoelektrode fallen konnte. Diese Anordnung hatte zwar den Nachteil, dass der Elektrolyt durch Bleisalze verunreinigt wurde, dagegen den grossen Vorteil, dass die Zelle einen kleinen, inneren Widerstand besass. Wie die späteren Untersuchungen nämlich zeigten, wird die Anlaufkurve des Photostromes durch den Widerstand wesentlich beeinflusst. Was weiter die Bleisalzkonzentration betrifft, so bleibt sie gegen die Normalkonzentration des  $KNO_3$ -Salzes immer sehr klein (u. a. durch das anwesende  $CO_2$  aus der Luft, wodurch schwer lösliche Salze entstehen), und da Goldmann und Brodsky schon gezeigt haben, dass der Einfluss des Elektrolyten auf den Photostrom sehr gering ist, kann man behaupten, dass die Resultate durch die Bleisalzverunreinigungen kaum beeinflusst worden sind.

#### Die Messungen.

Schon bei den ersten Vorversuchen wurden einige merkwürdige Tatsachen gefunden, welche ich in früheren Arbeiten nicht beschrieben fand.

Es wurde eine massive, in der Flamme oxydierte Kupferelektrode benutzt. Der Elektrolyt war  $KCl$  oder  $KNO_3$ . Die Photoelektrode wurde nahe bis zum Nullpotential polarisiert. Der Dunkelstrom wurde mit den Widerständen  $W$  und  $r_4$  (siehe Fig. 1) kompensiert und der Photostrom mit dem Mollgalvanometer  $G$  abgelesen.

Nun wurde der Vorschaltwiderstand  $R$  des Galvanometers geändert und bei den verschiedenen Widerständen der Ausschlag beobachtet. Das Galvanometer wurde immer aperiodisch eingestellt. Es zeigte sich erstens die schon bekannte Erscheinung, dass der Endausschlag nur wenig mit zunehmendem Widerstande abnahm und das Ohmsche Gesetz nicht zutraf. Zweitens aber waren die Anlaufkurven bei verschiedenen Widerständen ganz verschieden. Bei hohen Widerständen von einigen tausenden Ohm wurde der Endausschlag nur langsam erreicht, bei kleineren Widerständen war der Anstieg schneller, der Endwert wurde erst etwas überschritten und dann langsam wieder erreicht. Ohne Widerstand wurde das Galvanometer fast ballistisch



aus seiner Ruhelage geworfen und der Endwert wurde zuerst weit überschritten (siehe Fig. 7 *a, b, c*). Beim Abschalten des Lichtes wurden analoge Phänomene beobachtet. Diese Erscheinungen werden auf S. 263 näher besprochen.

Benutzt man das Torsionsaitengalvanometer statt des Mollgalvanometers und wird als Lichtquelle eine 25-Kerzennitralampe 10 Volt, auf 50 Perioden Wechselstrom brennend gebraucht, deren Glühspirale man mittels eines Brillenglases von etwa 10 Dioptrien auf der Photoelektrode abbildet, so macht das Galvanometer, wenn kein Aussenwiderstand vorhanden ist, schnelle Schwingungen von 100 Perioden pro Sekunde, die durch die Lichtschwankungen der Lampe verursacht werden. Dem Abschirmen der Lichtquelle folgte momentan ein Zurückgehen des Galvanometerausschlages auf Null. Die Photozelle reagiert also in diesem Zustande ausserordentlich schnell. Auch in anderen Elektrolyten, wie  $KOH$ ,

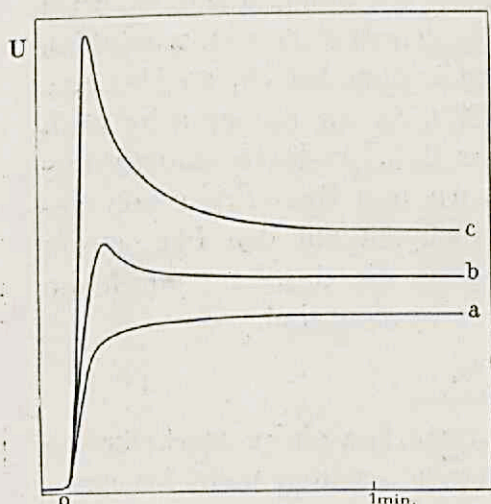


Fig. 7. Ausschlag des aperiodischen Galvanometers für verschiedene Widerstände im Stromkreis der Photozelle. (Schematisch.)

$K_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $Zn(NO_3)_2$  wurden ähnliche Erscheinungen gefunden, und es stellte sich heraus, dass bei gleichem Widerstande die Zelle desto schneller war, je kleiner die Oberfläche der Photoelektrode war.

Dann wurde konstatiert, dass kleine Strömungen in der Flüssigkeit oder Bewegungen der Elektrode erhebliche Schwankungen in dem Dunkelstrom hervorriefen. Zur Vermeidung dieser Effekte wurden Versuche angestellt mit gelatinierten Lösungen (5% Gelatine), welche bei Zimmertemperatur nicht mehr flüssig sind, so dass keine Strömungen mehr auftreten konnten. Da aber die gelatinierten Lösungen immer etwas gelb sind und bei ihrer Benutzung das Umwechseln der Elektrode viel mehr Zeit nahm, weil die Gelatinelösung nur sehr langsam fest wird, wurden die weiteren Untersuchungen wieder mit nichtgelatinierten Lösungen gemacht. Durch eine stabile Aufstellung wurden die Strömungen aber vermieden, und die Elektrodenoberfläche wurde so klein wie möglich gemacht, wodurch auch der Dunkelstrom heruntersetzt wurde und die noch anwesenden Schwankungen prozentual einen geringeren Einfluss erhalten.



Nach diesen Vorversuchen war die erste Aufgabe, zu untersuchen, wie das Potential, bei dem der Photoeffekt verschwindet und das von Goldmann und Brodsky bezeichnet wurde als dasjenige Potential, wobei keine Photoelektronen mehr aus der Elektrode hinaustreten können, von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes abhängig ist.

Es wurde zu diesem Zwecke die Photoelektrode auf verschiedene Potentiale polarisiert und bei jedem Potential der Photoeffekt für verschiedene Wellenlängen gemessen. Die Elektrode bestand aus massivem, in der Bunsenflamme oxydiertem Kupfer, der Elektrolyt war  $KNO_3$  norm. Das Resultat einer Messung zeigt Fig. 8, wo der Photo-

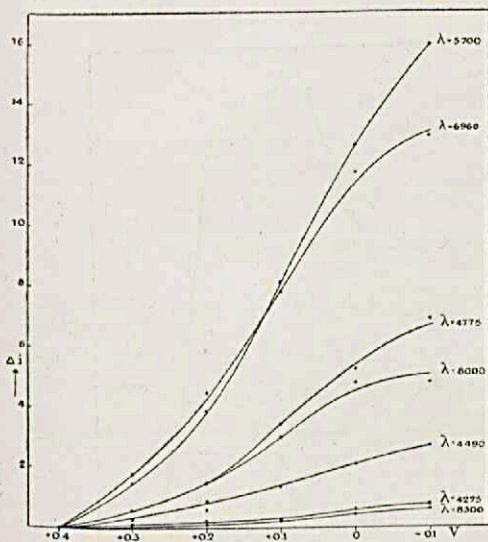


Fig. 8. Photoelektrische Charakteristik für verschiedene Wellenlängen.  $CuO$  in  $KNO_3$ -Lösung.



Fig. 9. Photoelektrische Charakteristik für verschiedene Wellenlängen.  $CuO$  in  $Zn(NO_3)_2$ -Lösung.

effekt als Funktion des Potentials gegenüber der Wellenlänge aufgetragen ist. Andere Messungen, auch mit anderen Lösungen, gaben ähnliche Resultate; Fig. 9 gibt z. B. den Effekt mit  $Zn(NO_3)_2$ -Lösung. Man sieht, dass für jede Lösung die Potentiale, wobei der Photoeffekt einsetzt, für verschiedene Wellenlängen fast dieselben sind.

Eine zweite Frage war: Wie hängt der Photoeffekt bei gegebenem Elektrodenpotential von Wellenlänge und Intensität der Bestrahlung ab. Am interessantesten ist folgende Präzisierung der Frage: Wieviel Quanten müssen pro Sekunde in der Kupferoxydschicht absorbiert werden, um einen bestimmten Photostrom entstehen zu lassen bei gegebener Wellenlänge und Elektrodenpotential. Nun war schon eb-



kannt, dass für kleine Intensitäten der Photostrom der pro Sekunde auffallenden Lichtenergie proportional ist, was durch einige Versuche auch bestätigt wurde. Um also obige Frage zu lösen muss man erstens für verschiedene Farben die auffallende Intensität in absolutem Mass kennen, dann die Absorption der Kupferoxydschicht für diese Farben bestimmen und endlich den Photostrom messen.

Erst wurden deshalb für verschiedene Farben die Lichtintensitäten mittels einer Thermosäule miteinander verglichen und der Photostrom für diese Farben gemessen. Das Resultat einer Messung zeigt Fig. 10, wobei als Abszisse die Ablesung des Monochromators und als Ordinate der Galvanometerausschlag durch Photostrom und durch Thermostrom

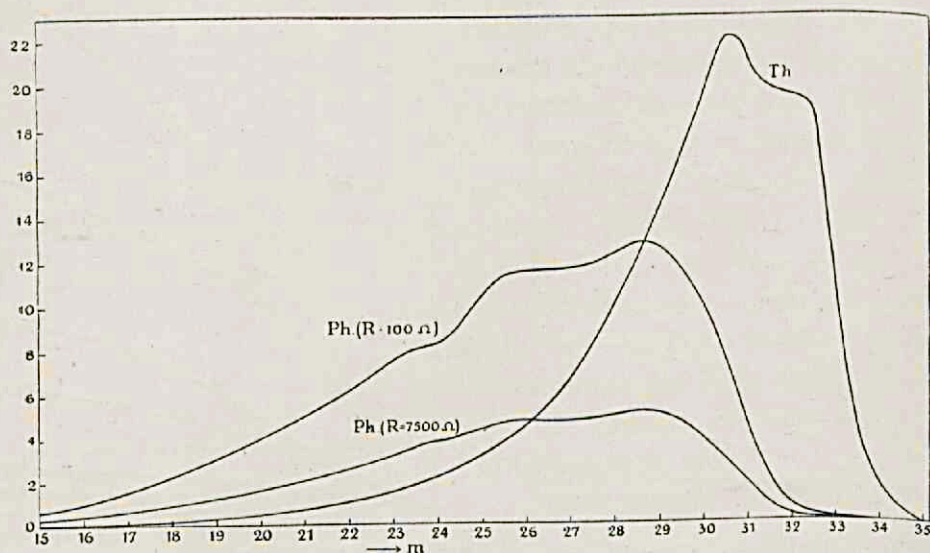


Fig. 10. Photostrom und Thermostrom für verschiedene Einstellungen des Monochromators.

aufgetragen ist, ausserdem der Photostrom, wenn der Widerstand im Stromkreise  $7500 \Omega$  war. Die Photoelektrode war wieder massives, in der Flamme oxydiertes Kupfer, die Lösung  $KNO_3$  norm., das Potential der Elektrode gleich jenem der Bleielektrode (etwa  $+0.04$  Volt), bei dem für alle Wellenlängen der maximale Photostrom praktisch erreicht ist. Um die Absorption der Lösung speziell im Ultrarot zu eliminieren, wurde bei den Thermosäulemessungen eine Küvette mit gleicher Schichtdicke  $KNO_3$ -Normallösung wie in der Photozelle vor die Thermosäule gesetzt. Als Thermosäule wurde die von Zeiss benutzt.

Dann wurde durch weitere Messungen festgestellt, ob diese Empfindlichkeitskurve wirklich für die Photoelektrode charakteristisch war,

oder etwa durch Herstellungsverhältnisse bedingt wurde. In der Tat wurden für verschiedene Photoelektroden verschiedene Kurven gefunden

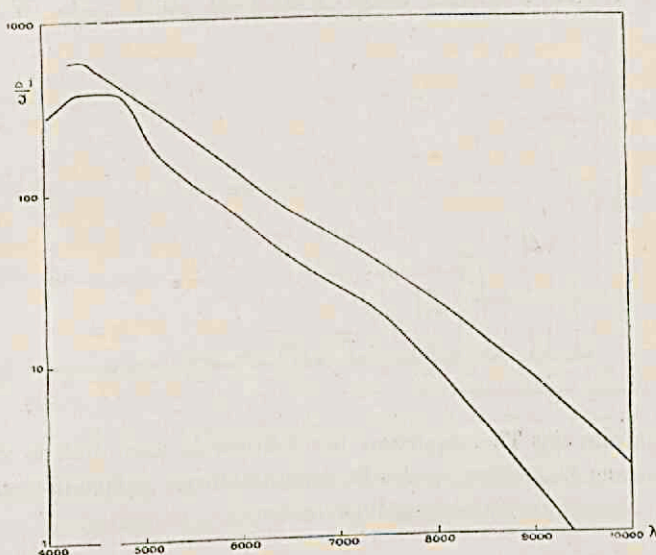


Fig. 11. Empfindlichkeitskurven für  $CuO$ -Schichten auf massivem Kupfer.

(Fig. 11), und es änderte sich bei gegebener Elektrode die Kurve mit der Zeit.

Als Ursache für diese Änderungen wurde der nicht genügend definierte Zustand der Kupferoxydschicht angesehen und das veranlasste

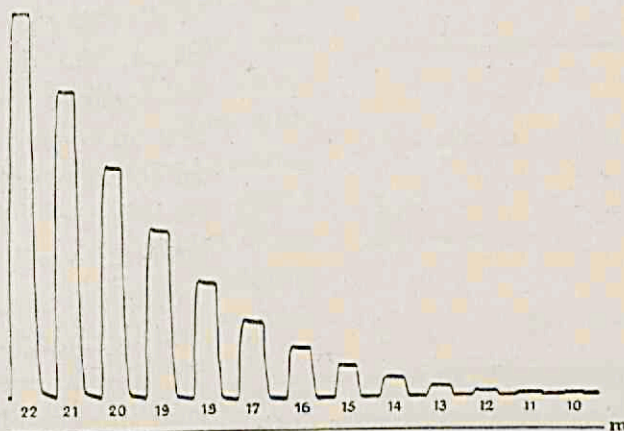


Fig. 12a. Photogramm des Photostroms von  $CuO$  auf Platin für verschiedene Einstellungen des Monochromators. Aufgenommen mit dem Mollgalvanometer.

dazu, die oben beschriebene Herstellung (S. 254) von  $CuO$  auf Platin auszuarbeiten. Mit so hergestellten Elektroden wurden viel konstantere Resultate erhalten, obwohl es auch hier schwierig blieb, die Kurve



für Violett und Infrarot festzulegen. Die Galvanometeraussschläge der Photozelle wie die der Thermosäule wurden immer registriert; ein Teil eines solchen Photogramms zeigt Fig. 12a und 12b, woraus hervor-

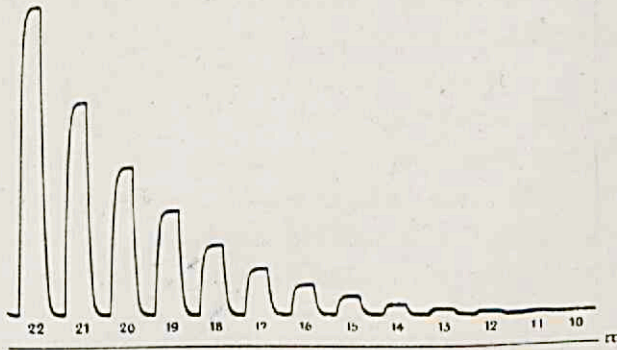


Fig. 12b. Photogramm des Thermostroms der Mikrosäule nach Moll in spezieller Schutzhülle für verschiedene Einstellungen des Monochromators. Aufgenommen mit dem Mollgalvanometer.

geht, mit welchem Grad von Genauigkeit gemessen werden konnte. Das Resultat dreier ganz unabhängiger Beobachtungsreihen zeigt Fig. 13.

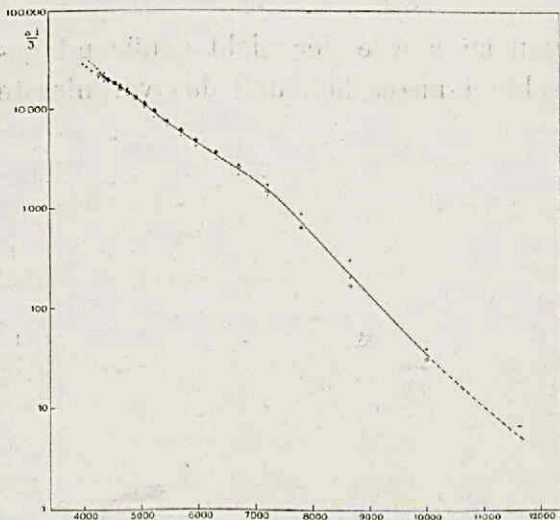


Fig. 13. Mittlere Empfindlichkeitskurve für  $\text{CuO}$ -Schichten auf Platin.

Die verschiedenen Kurven sind erst auf Logarithmuspapier so gezeichnet worden, dass auf die Abszisse die Wellenlänge in gleichmässiger Skala, auf die Ordinate der Photoeffekt pro Energieeinheit in logarithmischer Skala aufgetragen wurde. Da die verschiedenen Beobachtungen auch mit verschiedenen Thermosäulen gemacht wurden, sind die Energieeinheiten nicht für alle Kurven gleich; und weil die verschiedenen Thermosäulen nicht einfach aufeinander reduziert werden

konnten, sind die Kurven möglichst gut zur Deckung gebracht durch eine Translation in der Richtung der Ordinate um den Betrag ihrer mittleren Distanz. Danach ist durch die so erhaltenen Punkte eine mittlere Kurve gelegt worden. Diese Mittelung ist auf dem logarith-

mischen Papier vorgenommen worden und gibt so eine gleichmässige Verwertung aller Messungen<sup>1)</sup>.

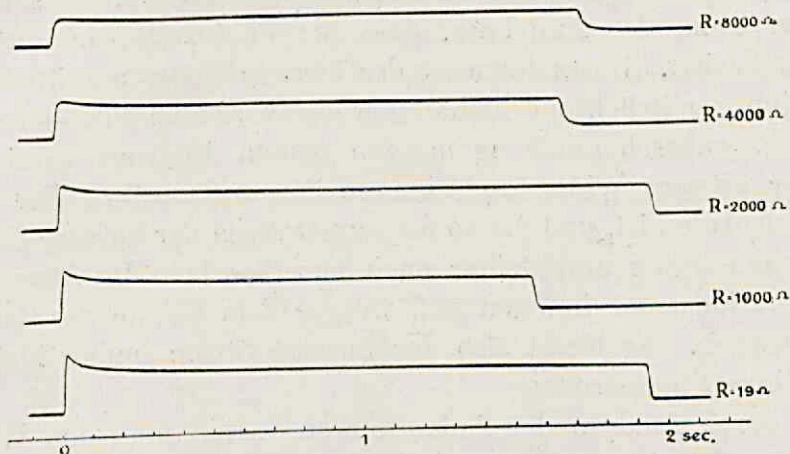


Fig. 14a. Photogramm des Photostroms für verschiedene äussere Widerstände. Aufgenommen mit dem Torsionsaitengalvanometer.

Es wurde weiter für die auf Platin hergestellte  $CuO$ -Elektrode auch untersucht, wie die Empfindlichkeitskurve sich mit dem Potential der Elektrode ändert. Man begegnet dabei der Schwierigkeit, dass für hohe, positive Potentiale der Photostrom rasch mit der Zeit abnimmt. Der Endwert gibt also sicher nicht den wesentlichen Photostrom, sondern einen kleineren Wert, durch Nebenursachen bedingt. Man sollte daher mit sehr schnellen Apparaten arbeiten und den Strom im ersten Momente messen, und diese Überlegung führte wieder zur Untersuchung der Anlaufkurve unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Fig. 14a zeigt den Photostrom mit dem Torsionsaitengalvanometer gemessen als Funktion der Zeit und parametrisch in dem äusseren Widerstand. Darunter (Fig. 14b) ist der Strom angegeben, welcher hervor-

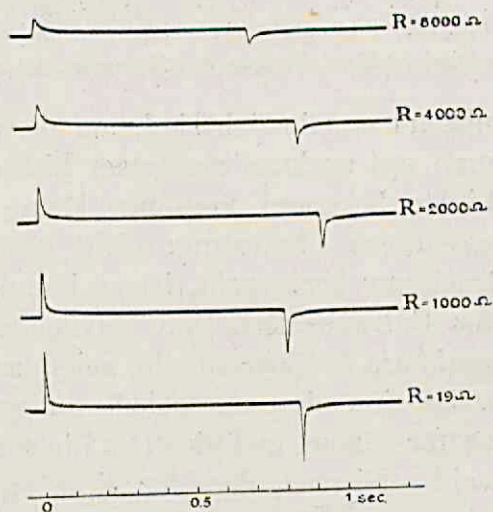


Fig. 14b. Photogramm des Dunkelstroms bei Einschalten von 0.02 Volt in Serie mit der Photozelle. Aufgenommen mit dem Torsionsaitengalvanometer.

<sup>1)</sup> Es würde nicht gestattet sein, hier das arithmetische Mittel der Verhältnisse der Photoeffekte abzutragen.



gerufen wurde, indem in Serie mit der Photozelle 0.02 Volt eingeschaltet wurde. Die Photozelle wurde bei diesem Versuche mit weissem Lichte bestrahlt. Wie in dem theoretischen Teile gezeigt werden soll, leitete diese Kurve zu der Annahme, dass die Photozelle eine erhebliche Kapazität besitzt. Demzufolge ist der äussere Strom unmittelbar nach dem Beginn der Belichtung kleiner als der wirkliche Photostrom, welcher höchstwahrscheinlich momentan seinen Endwert erreicht. Je höher der äussere Widerstand, um so länger dauert es, ehe die Kapazität aufgeladen ist, und um so langsamer steigt der äussere Strom an.

Indessen treten unmittelbar nach dem Einsetzen des Aussenstroms die Polarisationserscheinungen auf, welche dem Effekte der Belichtung entgegenwirken. Es bleibt also der äussere Strom immer kleiner als der wirkliche Photostrom.

Nur durch Analyse der Anlaufkurven würde man den Wert des Photostroms berechnen können. Nun gibt es leider augenblicklich keine schnellen Strommesser mit niedrigem Widerstande, welche ge-

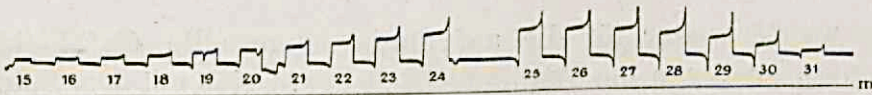


Fig. 15. Photogramm des Photostroms von *CuO* polarisiert auf +0.46 Volt für verschiedene Einstellungen des Monochromators. Aufgenommen mit dem Mollgalvanometer.

nügend empfindlich sind, um diese Anlaufkurven zu bestimmen, wenn man mit spektral zerlegtem Lichte arbeitet, denn schon mit weissem Lichte bekommt man nur kleine Ausschläge. Es lässt sich also der eigentliche Photostrom nicht bestimmen. Wie aber aus dieser Betrachtung hervorgeht, ist es immerhin besser, statt der Endausschläge des Galvanometers die Maximalwerte zu nehmen. Dass dies recht merkbare Differenzen gibt, zeigt das Photogramm Fig. 15. Merkwürdigerweise sind die Unterschiede am grössten für infrarotes Licht, während sie für blaues und violettes Licht nur gering sind. Hieraus dürfen wir wohl schliessen, dass für diese Farben der wirkliche Photostrom dem gemessenen Strome nahe war. Wie gross die Differenzen zwischen dem gemessenen Strome und dem Photostrome für die verschiedenen Farben sind, lässt sich weiter nur schätzensweise bestimmen aus den mit dem Torsionsaitengalvanometer gemessenen Anlaufkurven für weisses Licht in Verbindung mit den Differenzen zwischen Maximalausschlag und Endausschlag für die verschiedenen Farben.

Es lässt sich aus den verschiedenen Messungsreihen an auf Platin aufgetragenem *CuO* aber keine systematische Potentialabhängigkeit der



Empfindlichkeitskurve nachweisen, in Übereinstimmung mit den Versuchen an oxydiertem, massivem Kupfer (siehe auch Fig. 8 und 9). Doch sind die zufälligen Fehler noch zu gross, um völlige Sicherheit über diesen Punkt zu geben. Eine meiner Messungsreihen ist hier unten wiedergegeben, wobei die Galvanometerausschläge für  $\lambda = 6300 \text{ \AA}$  für jedes Potential gleich 100 gesetzt sind.

Tabelle 1.

$\lambda$	Potential			
	- 0.1	0	+ 0.1	+ 0.2
8800	25.6	22	17	13
7250	98	89	80	80
6300	100	100	100	100
5700	88	90	98	100
5300	70	77	73	73
5000	44	46	53	47
4700	28	31	33	28
4500	12	14	15.5	17

Um die wahrscheinlichste Kurve für die Potentialabhängigkeit des Photoeffektes zu bekommen, habe ich weiter das schöne Material von Goldmann und Brodsky aufs neue bearbeitet. Dazu habe ich alle Messungsreihen mit  $\text{CuO}$  in  $\text{NaCl}$ -Lösungen und einige mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen in graphischer Darstellung so aufgetragen, dass als Ordinate der Logarithmus des Photostromes und als Abszisse das Potential steht. Nun wurde versucht, alle diese Kurven zu einer Kurve zu vereinigen. Da die Empfindlichkeit der verschiedenen Elektroden nicht dieselbe war, müssen wir durch Translation in der Richtung der Ordinate die Kurven aneinander anschliessen. Da weiter bei demselben Potential auch wohl kleine Unterschiede in der Sauerstoffkonzentration aufgetreten sein können, sind auch kleine Translationen in der Richtung der Abszisse zulässig. Die resultierende Kurve, zu der 63 Messungspunkte benutzt worden sind, zeigt Fig. 16. Keine dieser Beobachtungen zeigt mit der Kurve eine grössere Differenz als 12%, so dass die

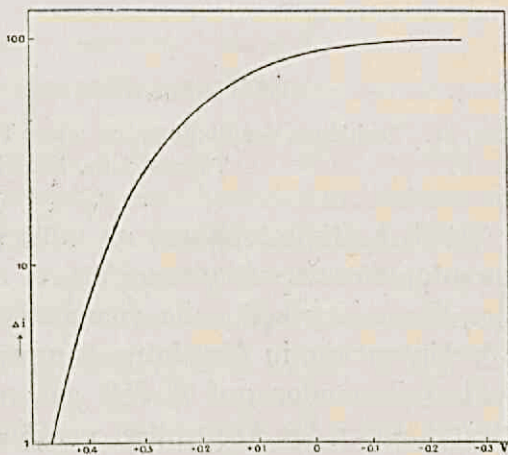


Fig. 16. Photoelektrische Charakteristik in logarithmischer Skala abgeleitet aus den Wahrnehmungen von Goldmann und Brodsky.



Kurve dem wirklichen Verlauf des Photostroms als Funktion des Potentials sehr nahe kommen wird. Es zeigt sich, dass die Messungsreihen mit *NaCl*-Lösungen gleicher Konzentration fast keiner Verschiebung in der Richtung der Potentialachse bedürfen, um zur Deckung gebracht zu werden, dass für Reihen verschiedener Konzentration aber eine Verschiebung um einige Hundertstel Volt notwendig ist. Die Versuchsreihen mit *CuO* in  $Na_2SO_4$   $\frac{1}{5}$  norm. schliessen sich den Messungen mit *NaCl* ziemlich gut an, die mit anderen Lösungen aber viel schlechter, weshalb diese nicht zur Zusammenstellung der resultierenden Kurve mitbenutzt worden sind.

Wenn wir auf diese Weise den Photostrom als Funktion von Wellenlänge und Potential bei gegebener Lichtintensität so gut wie

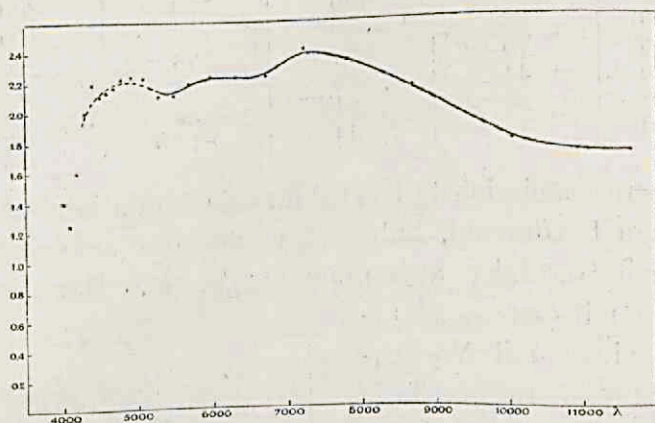


Fig. 17. Verhältnis der Photoströme eines Thermoelements, mit *CuO* bedeckt, und einer Thermosäule, bedeckt mit Russchwarz.

möglich bestimmt haben, so müssen wir, um die Ausbeute der Lichtquanten für verschiedene Farben zu bestimmen, noch die Absorption des Kupferoxyds für die verschiedenen Wellenlängen messen und die Lichtintensität in Absolutmass umrechnen. Letzteres geschah sehr einfach mittels der auf S. 253 genannten absoluten Thermosäule. Die Bestimmung der Absorption ergab aber Schwierigkeiten. Weil nämlich das Kupferoxyd fast schwarz ist und nur diffus reflektiert, kann man die Absorption nicht einfach aus der Reflektion bestimmen. Es wurde darum ein Thermoelement gemacht aus Kupfer- und Wismuthdraht mit einem Auffangplättchen aus Platin, das zuvor in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd bedeckt worden war. Dieses Element wurde nun mit Licht von verschiedenen Wellenlängen bestrahlt und die Thermokraft verglichen mit der einer mit Russ geschwärzten Thermosäule, welche auf gleiche Weise bestrahlt wurde. Das Resultat der



Messung zeigt Fig. 17, worin das Verhältnis der Thermostrome gegen die Wellenlänge des auffallenden Lichtes aufgetragen ist. Diese Kurve gibt also auch das Verhältnis der Absorption des trockenen Cuprioxyds für die verschiedenen Farben wieder, da wir die Absorption des Russchwarzes als konstant betrachten können. Die Beobachtungen im Violett sind wegen der Kleinheit der Galvanometerausschläge nicht sehr zuverlässig; ich habe darum in diesem Gebiet die Kurve nur punktiert wiedergegeben. Es scheint jedoch, dass die Absorption des Cuprioxyds im Violett stark abnimmt. Dies ist vielleicht auch eine Ursache dafür, dass die verschiedenen Messungen der Photoempfindlichkeit in diesem Gebiete solche verschiedene Resultate geben.

Weil man mit der Thermoelementmethode nur die Gesamtabsorption misst und es nicht ausgeschlossen ist, dass nur das in der äusseren Grenz-

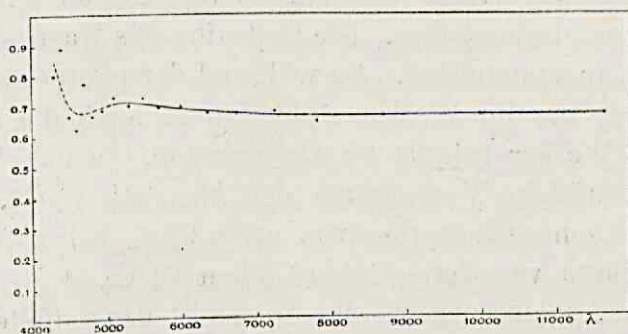


Fig. 18. Verhältnis der Durchlässigkeit zweier verschieden dicken  $CuO$ -Schichten auf Quarz.

schicht absorbierte Licht wirksam ist, wurde auch ein Versuch angestellt, um die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten zu bestimmen.

Auf eine gut gereinigte Quarzplatte wurde durch Verdampfung in hohem Vakuum Kupfer sublimiert. Das Kupfer war durch Elektrolyse auf einem Wolframdraht niedergeschlagen worden und wurde dann in vacuo durch einen elektrischen Strom verdampft. Dann wurde die Quarzplatte in einen elektrischen Ofen gestellt und das Kupfer bei einer Temperatur von  $600^{\circ}C$  in Luft oxydiert. Man bekommt auf diese Weise schöne, gleichmässige, durchsichtige Schichten Kupferoxyd, welche eine leicht braune Farbe zeigen. Mit verdünnter Salzsäure liessen diese Schichten sich wieder leicht restlos auflösen, was zeigt, dass kein Eindiffundieren von Substanz in das Quarz stattgefunden hatte. Durch Vergleich der Durchlässigkeit für verschiedene Wellenlängen von Schichten verschiedener Dicke lässt sich die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten ungefähr bestimmen. Das Resultat einer Messung zeigt Fig. 18, worin das Verhältnis der Durch-



lässigkeit zweier verschiedener Schichtdicken gegen die Wellenlänge aufgetragen ist. Auch hier ist die Kurve teilweise punktiert wiedergegeben wegen der geringeren Sicherheit der Messung in diesem Wellenlängengebiet.

Weil aber die Dicken der Schichten nicht bekannt sind, ist keine absolute Bestimmung des Absorptionskoeffizienten auszuführen. Weiter ist auch die Reflexion bei diesem Verfahren nicht ganz eliminiert worden, denn bei diesen dünnen Schichten ist die Reflexion noch von der Schichtdicke abhängig.

Um den absoluten Wert der Absorption zu bestimmen, wurde visuell die Oberflächenhelligkeit der beleuchteten Kupferoxydplatte verglichen mit einer daneben gestellten, mit weissem, frisch gefälltem Magnesiumkarbonat bedeckten Glasplatte, welche mit abgeschwächtem Lichte beleuchtet wurde. Die Abschwächung geschah mittels geeichter photographischer Abschwächer. Die Reflexion des Magnesiumkarbonats wurde zu 99% angenommen<sup>1)</sup>. Da während der photoelektrischen Versuche die Oxydplatte im Wasser steht, wurde auch die Reflexion bestimmt mit in Wasser getauchten Oxydplatten, da das Benetzen mit Wasser eine merkliche Vermehrung der Absorption gibt. Man findet auf diese Weise eine Absorption von etwa 90% bei auf Platin angebrachten Schichten von der gebräuchlichen Dicke.

Durch eine Absolutmessung der Intensität des auffallenden Lichtes mit der absoluten Thermosäule und Bestimmung des dazu gehörigen Maximalwertes des Photostroms durch Änderung des Elektrodenpotentials lässt sich nun für gegebene Wellenlänge auch die Quantenausbeute des Photoeffektes bestimmen. Es ergibt sich aus drei unabhängigen Bestimmungen

für $\lambda = 4250$	1	Elementarladung	auf etwa	10	Quanten,
„ $\lambda = 5000$	1	„	„	18	„
„ $\lambda = 6300$	1	„	„	54	„

Für die beiden ersten Bestimmungen ist aber noch nicht korrigiert worden für den Stromabfall in den ersten 10 Sekunden. Diese Korrektion kann ungefähr 10% betragen. Die letzte Messung im Rot ist mit dem Torsionsaitengalvanometer gemacht und ist darum frei von dieser Korrektion; hier aber ist wieder die Messung weniger genau.

Die dritte Frage, welche für die Kenntnis des Photoeffektes wichtig ist, ist die Frage nach den chemischen Umsetzungen.

<sup>1)</sup> A. H. Taylor, Journ. Opt. Soc. America 4, 9 bis 23 (1920).



Es war schon bekannt, dass die Empfindlichkeit der Zelle mit der Zeit abnimmt, und dass eine Änderung der Farbe der Photoelektrode auftritt. Auch ist schon erwähnt worden, dass die Farbenabhängigkeit sich mit der Zeit ändert. Wir müssen also feststellen, in wie weit  $CuO$  umgesetzt wird, wenn es allein bestrahlt wird, und welche Produkte entstehen, wenn ausserdem die Zelle auch Strom liefern kann. Es zeigte sich, dass eine 18stündige Bestrahlung mit weissem Lichte (wobei der mittlere Spalt des Monochromators  $M$  [Fig. 2] herausgenommen wurde) keine merkliche Änderung der sichtbaren Farben gibt, wenn der Stromkreis offen war. Lässt man den Photostrom aber fließen, so findet man schon nach wenigen Stunden einen roten Fleck, und zwar da, wo die Elektrode belichtet worden war. Es scheint also, dass das Licht allein keine chemische Umsetzung hervorrufen kann.

Ein besonders scharfes Kriterium für diese Hypothese lieferte die Bestrahlung der auf S. 267 genannten Quarzplatte mit durchsichtiger Kupferoxydschicht. Diese wurde in eine Normal- $KNO_3$ -Lösung gestellt und dann 18 Stunden mit starkem, weissem Lichte bestrahlt, indem der Glühfaden einer 10 Volt-Nitralampe mittels eines Zeiss-Brillenglas-kondensators unmittelbar auf die Quarzplatte abgebildet wurde. Nach dieser Bestrahlung war nicht nur die Farbe dieselbe geblieben, sondern man konnte auch nicht den geringsten Unterschied beobachten zwischen der Durchlässigkeit der unbestrahlten und der bestrahlten Stellen. Wir dürfen also schliessen, dass es der elektrische Strom ist, der eine Umsetzung im Lichte möglich macht.

Es wurde weiter untersucht, welche Substanz entsteht, wenn man bei Belichtung den Strom durchgehen lässt.

Wie schon oben gesagt wurde, entsteht an der bestrahlten Stelle ein roter Fleck. Da der Photostrom so gerichtet ist, dass eine Reduktion stattfindet, können Kupferoxydul oder Kupfer, vielleicht auch beide, entstanden sein. Behandlung der Elektrode mit der auf S. 255 genannten Lösung von Salzsäure zeigte, dass kein Kupfer da war. Das Endprodukt ist also Kupferoxydul. Nun haben schon A. D. Garrison<sup>1)</sup> und V. P. Barton<sup>2)</sup> dargetan, dass auch Kupferoxydul den Becquereffekt zeigt. Es ist also plausibel, dass hierdurch die S. 261 erwähnten verschiedenen Effekte von oxydiertem, massivem Kupfer und reinen  $CuO$ -Schichten auf Platin zu erklären sind.

Die Resultate Garrisons mit auf nassem Wege gewonnenen Oxydulschichten sind aber nicht in Einklang mit Bartons Versuchen,

<sup>1)</sup> Journ. Phys. Chem. **27**, 601 bis 622 (1923).

<sup>2)</sup> Phys. Rev. **23**, 337 bis 344 (1924).



der mit Oxydul arbeitete, das bei hoher Temperatur ( $900^{\circ}\text{C}$ ) hergestellt war. Während Barton immer Effekte gleicher Sinne fand und eine wohl definierte Wellenlängenabhängigkeit, fand Garrison bald positive, bald negative Effekte und eine nicht definierte Wellenlängenabhängigkeit. Die Versuche Garrisons habe ich darum wiederholt. Statt das auf Platin niedergeschlagene Kupfer in einem Ofen zu  $\text{CuO}$  zu oxydieren, wurde nach den Vorschriften Garrisons (siehe auch S. 255) das Kupfer durch Baden in eine Lösung von  $\text{CuCl}_2$  in  $\text{CuCl}$  umgesetzt, und danach durch Hydrolyse in strömendem Wasser das  $\text{CuCl}$  in rotes  $\text{Cu}_2\text{O}$  verwandelt. Diese Elektrode in gewöhnlicher Weise in eine Normal- $\text{KNO}_3$ -Lösung getaucht, zeigte im Gegensatz zu Garrisons Befunden immer ausgesprochene, negative Effekte von gleicher Größenordnung wie die positiven Effekte des  $\text{CuO}$ . Die Anlaufkurve war aber von der des  $\text{CuO}$  grundsätzlich verschieden. Statt des plötzlichen Einsetzens bei niedrigem Widerstande trat ein allmähliches Anwachsen auf. Auch war eine viel grössere Polarisierung vorhanden. Es zeigte sich, dass der Effekt zunahm, wenn die Elektrode auf ein höheres positives Potential gebracht wurde, und heruntergedrückt wurde bei mehr negativen Potentialen, also gerade das entgegengesetzte wie bei  $\text{CuO}$  gefunden ist. Diese Abhängigkeit wurde aber nicht quantitativ weiter verfolgt. Wohl wurde die Wellenlängenabhängigkeit des negativen Effektes bestimmt, indem die Maximalausschläge des Galvanometers bei Bestrahlung mit Lichte bestimmter Wellenlängen verglichen wurden mit denjenigen Galvanometerausschlägen, die man erhält, wenn statt der Photozelle eine Thermosäule eingeschaltet wird. Der Quotient dieser beiden Ausschläge gibt analog wie bei  $\text{CuO}$  ungefähr den Photoeffekt pro Energieeinheit. (Man setzt dabei voraus, dass der Photostrom der Lichtintensität proportional ist, was für kleine Lichtintensitäten wohl richtig ist.) Um den Einfluss von etwa anwesendem  $\text{CuO}$  so viel wie möglich zu unterdrücken, wurde mit stark positiv polarisierter Elektrode gearbeitet. Die auf diese Weise erhaltene Kurve zeigt Fig. 19, welche in guter Übereinstimmung ist mit der von Barton erhaltenen Wellenlängenabhängigkeit von dem bei hoher Temperatur hergestellten Kupferoxydul.

Im Roten und Ultraroten ist der Effekt, verglichen mit dem bei  $\text{CuO}$  sehr gering, wahrscheinlich durch die hohe Reflexion des roten  $\text{CuO}$  für diese Farbe. Weiter ist der scharfe Abfall nach der violetten Seite bei  $\lambda = 4500 \text{ \AA}$  sehr charakteristisch.

Durch diese von  $\text{CuO}$  abweichende Wellenlängenabhängigkeit, durch den verschiedenen Einfluss von Potentialänderungen und durch



die verschiedene Anlaufkurve kann man nun auch bei einem Gemisch von  $CuO$  und  $Cu_2O$  die Effekte trennen. Es zeigte sich auf diese Weise, dass auf nassem Wege gewonnenes  $Cu_2O$  niemals ganz frei von  $CuO$  war. Mit infrarotem Lichte bei stark negativem Potential bekam man immer die positiven Effekte des  $CuO$ . Geht man dann zu kürzeren Wellenlängen über, so schlägt im Gebiete, wo der  $Cu_2O$ -Effekt stark ansteigt, der Effekt plötzlich von positiv in negativ um. Dieser Umschlag tritt, wie nach dem vorgehenden auch ohne weiteres klar ist, um so früher auf, je reicher das Gemisch an  $Cu_2O$  und je höher positiv das Potential ist. Besonders gut liessen die Effekte bei Gemischen sich studieren mit in heissen Kaliumpersulfatlösungen oxydierten Elektroden, da man durch die Eintauchdauer und die Temperatur das Mischungsverhältnis willkürlich ändern kann, wie auf S. 255 beschrieben ist.

Der typische Unterschied in der Anlaufkurve kommt speziell bei den oben genannten Umkehrpunkten am deutlichsten zum Ausdruck, wie das Photogramm in Fig. 20 zeigen möge. Im Gegensatz zu den Ergebnissen Garrisons sieht man, wie zuerst der positive Effekt einsetzt. Es ist aber aus dem Verlauf der Kurve klar, dass man mit weniger schnellen Galvanometern zu ganz anderen Schlüssen kommen muss; und ich glaube, dass die Resultate Garrisons dann auch in dieser Weise zu erklären sind.

Von Interessen war die Frage, welche Substanz bei dem Photoeffekte des  $Cu_2O$  entsteht. Durch längere Bestrahlung einer roten  $Cu_2O$ -Elektrode bei hohem, positivem Potential entstand an der Stelle der Bestrahlung ein schwarzer Fleck, welcher zweifellos aus  $CuO$  bestand. Erstens ist die Richtung des Photostroms so, dass an der Elektrode Sauerstoff

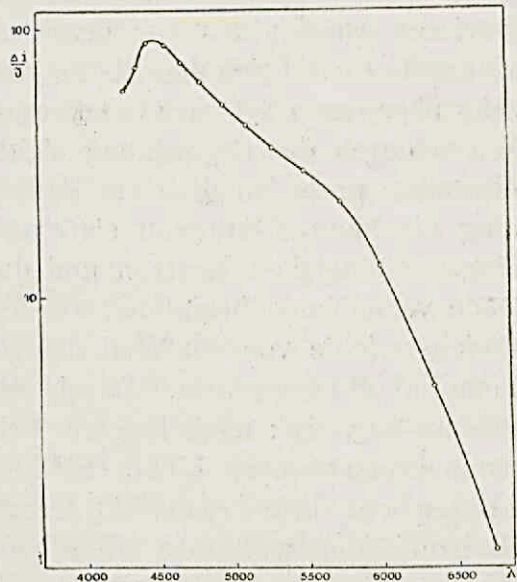


Fig. 19. Empfindlichkeitskurve für  $Cu_2O$ .

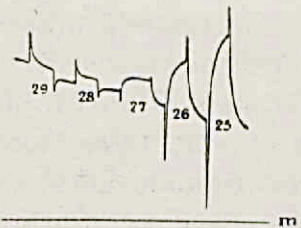


Fig. 20. Photogramm der Photoströme eines Gemisches von  $CuO$  und  $Cu_2O$  für verschiedene Einstellungen d. Monochromators im Gebiet des schnellen Anstiegs des  $Cu_2O$ -Effekts. Aufgenommen mit dem Mollgalvanometer.



freiwerden kann, welcher das rote Kupferoxydul in schwarzes Kupferoxyd verwandeln kann. Zweitens konnte ausserdem nach der Bestrahlung der negative  $CuO$ -Effekt in viel stärkerem Masse nachgewiesen werden als vor der Bestrahlung. Wir finden also, dass einerseits  $CuO$  durch den Photostrom in  $Cu_2O$  umgesetzt wird, andererseits aber das  $Cu_2O$  in  $CuO$  übergeht. Es ist deutlich, dass in dieser Weise durch die Bestrahlung sich ein Gemisch von  $CuO$  und  $Cu_2O$  einstellen muss, so dass am Ende kein Photostrom mehr fliesst. Da aber die Photoeffekte von  $CuO$  und  $Cu_2O$  eine verschiedene Wellenlängenabhängigkeit besitzen und durch Potentialänderungen der Elektrode verschieden beeinflusst werden, muss das Mischungsverhältnis im Gleichgewichte von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes und vom Potential abhängig sein. Durch den folgenden Versuch wurde dieser Schluss bestätigt: nach längerer Bestrahlung einer  $Cu_2O$ -Elektrode mit monochromatischem Lichte konnte für die Farbe, womit bestrahlt worden war, kein Photoeffekt mehr nachgewiesen werden; für andere Farben jedoch war noch ein schwacher Photoeffekt merklich und von dem zu erwartenden Vorzeichen. Es scheint, als könnten durch Berücksichtigung der beiden Effekte von  $CuO$  und  $Cu_2O$  die verschiedenen bald positiven, bald negativen Resultate Garrisons eine einfache Erklärung finden.

Auch die auf S. 261 genannten Versuche mit oxydiertem Kupfer können auf diese Weise verstanden werden, indem je nach dem Mischungsverhältnisse von  $CuO$  und  $Cu_2O$  andere Farbenabhängigkeit des Photoeffektes gefunden wird und mit der Zeit das Mischungsverhältnis sich ändert. Ebenso lassen sich gewisse Details der Aufnahmen des Verlaufs der Anlaufkurve für verschiedene Farben deuten als sich überlagernde Effekte von  $CuO$  und  $Cu_2O$ .

An dieser Stelle möge noch eine Beobachtung erwähnt werden, die vielleicht auch bei der Erklärung der Effekte wichtig sein kann. Bei den oben genannten Versuchen mit längerer Bestrahlung einer Elektrode hat sich nämlich gezeigt, dass der Photostrom bei einer frischen  $CuO$ -Elektrode, die auf ein bestimmtes Potential polarisiert ist, nach dem ersten vermutlich auf Polarisation zurückzuführenden Abfall unmittelbar nach dem Einsetzen der Belichtung<sup>1)</sup>, wieder einen langsamen Anstieg zeigt. Dieser Anstieg dauert etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde, der Photostrom erreicht ein flaches Maximum, wonach der Abfall wieder anfängt, dem allmählichen Verbrauche der Elektrodensubstanz ent-

<sup>1)</sup> Siehe auch A. Goldmann und J. Brodsky, Ann. d. Physik **44**, 849 bis 915 (1914).



sprechend. Diese Zunahme des Photostroms lässt sich nicht erklären durch die Annahme, dass die Polarisierung der Elektrode noch nicht bis ins Innere eingedrungen war, denn der Dunkelstrom hat sich in dieser Zeit kaum geändert. Vielmehr sieht es aus, als ob der Effekt gesteigert wird durch die Entstehung der neuen Produkte in ähnlicher Weise wie auch durch Farbstoffe der Becquereffekt gesteigert werden kann<sup>1)</sup>. Es scheint weiter ob dieser Anstieg relativ am grössten ist für infrarotes und rotes Licht; doch haben wir diese Erscheinung nicht näher untersucht.

### Theoretischer Teil.

Der Becquereffekt an Kupferoxyd und Kupferoxydul ist schon öfters untersucht worden. Während die älteren Autoren wie z. B. Rigollot immer die Änderungen des Potentials bei Beleuchtung untersucht haben, waren Goldmann und Brodsky die ersten, die durch ihre eingehenden Untersuchungen klar machten, dass nur die Änderungen des Stromes bei konstant gehaltenem Potentiale der Elektrode eine für die bestrahlte Substanz wesentliche Grösse war. Speziell die Maximaländerung des Stromes bei bestimmter Beleuchtungsintensität, welche in der Nähe des absoluten Nullpotentials auftritt, erwies sich als eine Konstante, welche unabhängig war von der Wahl des Elektrolyten und dessen Konzentration sowie von der Wahl des Lösungsmittels. Angeregt durch die Ähnlichkeit, welche der Verlauf des Photostroms des Becquereffekts in Abhängigkeit des Potentials der Elektrode mit dem des Hallwachsstroms des Photoeffekts von Alkalivakuumzellen in Abhängigkeit der angelegten Spannung besitzt, hielten Goldmann und Brodsky die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass auch der Photoeffekt von Kupferoxyd zustande käme durch die Emission von Elektronen aus der Elektrode unter dem Einfluss der Bestrahlung. Auf Grund dieser Hypothese entwarfen Goldmann und Brodsky ein ziemlich detailliertes Bild vom Mechanismus dieser Emission, mit dem sich alle damaligen Experimente beschreiben liessen. Durch Anwendung der Quantentheorie auf diesen Mechanismus liessen sich nun neue Experimente ersinnen, durch welche die Richtigkeit der Hypothese der Elektronenemission näher untersucht werden konnte.

Wie schon in meiner Abhandlung an die „Faraday Society“ 1925 beschrieben ist, muss nach dem Einsteinschen Satz das Potential  $V_{\max}$ , wobei keine Elektronen mehr hinaustreten können, eine Funktion

<sup>1)</sup> Siehe M. H. Rigollot, Journ. de Physique (3) 6, 520 bis 525 (1897).



sein der Wellenlänge des Lichtes, mit dem die Elektrode bestrahlt wird, und zwar muss

$$eV_{\max} = h\nu + A,$$

worin  $h$  = die Plancksche Konstante,  $\nu$  = die Frequenz des Lichtes,  $e$  = die Ladung des Elektrons und  $A$  = die Arbeit, die nötig ist, um ein Elektron aus dem Kupferoxyd freizumachen.

Wie nun aus den Kurven 8 und 9 hervorgeht, existiert eine derartige Abhängigkeit nicht. Obwohl der Wellenlängenunterschied der verschiedenen Bestrahlungen eine Potentialdifferenz von etwa 1.6 Volt erwarten liess, ist kaum ein systematischer Unterschied zwischen den Kurven verschiedener Wellenlänge zu beobachten. Der Mechanismus der Elektronenemission, wie Goldmann und Brodsky sich diesen dachten, kann also nicht richtig sein.

Allerdings ist noch nicht auszuschliessen, dass der Primäreffekt doch aus einer Freimachung von Elektronen bestehe. Man könnte sich denken, dass hierdurch eine Umladung von Teilchen zustande käme, wodurch chemische Prozesse in Wirkung gesetzt wurden. In Zusammenhang mit den Versuchen von Gudden und Pohl, die aus Änderungen der Leitfähigkeit von Stoffen unter Bestrahlungseinfluss gefunden haben, dass die Anzahl Elektronen, welche pro Zeiteinheit ausgeworfen werden, der Anzahl absorbierter Lichtquanten gleich ist, ist dann zu erwarten, dass die Quantenausbeute konstant sein muss für die verschiedenen Farben. Hierbei wird jedoch angenommen, dass die chemischen Prozesse unabhängig sind von der Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen und nur abhängen von der Anzahl, welche pro Zeiteinheit frei werden.

Nun zeigen die Kurven 13 und 19 (die letztere nur in dem Wellenlängebezirke, wo der Reflexionskoeffizient des Kupferoxyduls als konstant zu betrachten ist), dass weder für Cuprioxyd noch für Kupferoxydul die Quantenausbeute auch nur annähernd konstant ist. Obwohl auch die Versuche von Gudden und Pohl für diejenigen Fälle, wo die untersuchte Substanz stark absorbierte oder ein gutes Leitvermögen hatte, keine Konstanz der Quantenausbeute lieferten, ist hier der Diskrepanz wohl so gross, dass man schliessen darf: entweder sind die chemischen Prozesse, welche nach der Ionisierung ausgelöst werden, von der Geschwindigkeit der freigemachten Elektronen wesentlich abhängig, oder der Primärprozess besteht überhaupt nicht in der Abspaltung von Elektronen.

Dieser letzte Schluss gewinnt noch etwas an Wahrscheinlichkeit durch die Versuche Bartons, welche zeigen, dass Kupferoxydul wohl seinen elektrischen Widerstand ändert unter dem Einflusse des Lichtes,



was also auf Elektronenabspaltung deuten könnte, dass aber die Wellenlängenabhängigkeit dieses Effektes verschieden ist von derjenigen des Becquereffektes. Auch sagt Barton, dass nicht immer ein Widerstandseffekt auftritt, auch wenn der Becquereffekt ganz normal ist. Von Kupferoxyd ist meines Wissens kein Einfluss des Lichtes auf den Widerstand bekannt.

Verwerfen wir also die Möglichkeit der Ionisierung, so bleibt noch die Möglichkeit der Anregung. Damit dürften die Schwierigkeiten bei der Deutung der Wellenlängenabhängigkeit fortfallen, denn es ist sehr wohl möglich und auch wahrscheinlich, dass die Reaktionsfähigkeit des angeregten Atoms von der Art und Weise der Anregung und also von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes abhängt. Es ist ausserdem wohlbekannt, dass auch bei vielen anderen photochemischen Prozessen diese Hypothese nützlich ist und durch verschiedene Versuche gestützt wird<sup>1)</sup>.

Nun aber gibt es noch viele Möglichkeiten für die Reaktionen, welche auf die Anregung folgen.

Betrachten wir erst den Fall des reinen Kupferoxyds. Es wird nützlich sein, erst genau auszumachen, wo wir den Effekt lokalisieren müssen. Wir wissen schon aus den Arbeiten Goldmanns und Brodskys, dass der Photoeffekt unabhängig ist vom Elektrolyt und von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels; weiter, dass die Elektrode sich verhält wie eine Sauerstoff- oder eine Wasserstoffelektrode, so dass es den Anschein hat als ob die Anwesenheit von Hydroxylionen und Wasserstoffionen genügt, um mit der Elektrodensubstanz die Photoeffekte hervorzubringen.

Nun sind zwei Fälle denkbar: es kann der Effekt ein Oberflächeneffekt sein und unmittelbar von den genannten Ionen in der Flüssigkeit beeinflusst werden, oder der Photoeffekt kann überall in der Substanz, wo Licht absorbiert wird, auftreten und die Ionen der Flüssigkeit wirken nur indirekt, indem sie mit dem Elektrodenpotential die Sauerstoffkonzentration an der Elektrode bestimmen.

Goldmann und Brodsky stellten sich auf den Standpunkt der Oberflächewirkung im Anschluss an ihre Auffassung, dass der Becquereffekt eine Art Hallwachseffekt sei.

Es sind aber verschiedene Gründe anzugeben, welche darauf hinweisen, dass der Photoeffekt in der ganzen Masse, wo Licht absorbiert

<sup>1)</sup> Siehe die verschiedenen Arbeiten in der Zeitschr. f. physik. Chemie **120**. Photochemische Reaktionen in Flüssigkeiten und Gasen. Allgemeine Diskussion der Faraday-Society.



wird, auftritt. Erstens wäre es, wenn man ein Oberflächeneffekt annimmt, unverständlich, dass der Photostrom so lange dauern kann, denn schon nach wenigen Minuten muss die Oberflächenschicht vollkommen umgesetzt sein. Man kann z. B. im Fall des  $CuO$ -Effekts noch einen beträchtlichen Photostrom beobachten, wenn die Farbe der Elektrode schon von schwarz ganz rötlich geworden ist, was darauf hindeutet, dass selbst auch tiefere Schichten der Elektrode umgesetzt worden sind. Durch einige Dauerversuche liess sich dieses Resultat bestätigen. Nimmt man an, dass die Umsetzung durch den photoelektrischen Strom quantitativ erfolgt, so war in ungefähr 100 Minuten ein Drittel des auf das Platin niedergeschlagenen Kupferoxyds in Kupferoxydul verwandelt worden, wobei der Photostrom allmählich auf ein Viertel seines ursprünglichen Wertes zurückgegangen war. In einem zweiten Versuch, wobei mit einer andern Farbe bestrahlt wurde, war in 270 Minuten 33% des Kupferoxyds verbraucht und der Photostrom war auf 23% seines Anfangswertes heruntergefallen. Während nun Oberflächeneffekte, wie z. B. der Hallwacheffekt oder die thermische Elektronenemission ausserordentlich empfindlich sind gegen auch nur teilweise Änderung der Oberfläche, wobei es sich um eine einatomige Schicht handelt, so kann im Falle des Becquereffektes von einem Oberflächeneffekte gar nicht die Rede sein. Auch liegt die Sache nicht etwa so, dass wohl die Oberfläche sich schnell teilweise zersetzt, dann aber durch Diffusion ein Gleichgewicht entsteht, wodurch die weitere Zersetzung der Oberfläche nur langsam stattfinden kann, denn nach Unterbrechung der Beleuchtung während einiger Minuten konstatiert man keine Erholung der Zelle.

Zweitens aber gibt es noch mehr direkte Versuche, die eine Aussage geben, dass kein Oberflächeneffekt vorliegt. Es sind nämlich Becquereffekte nachgewiesen worden bei Bestrahlung der Hinterseite einer Elektrode, welche also nicht mit der Flüssigkeit in Berührung stand. Dergleichen Versuche an  $Cu_2O$  sind z. B. von V. P. Barton ausgeführt worden, wobei die Elektrode sicherlich so dick war, dass kein Licht durch sie an die andere Seite gelangen konnte<sup>1)</sup>. Wir müssen also annehmen, dass der Primäreffekt überall, wo in der Elektrode Licht absorbiert wird, eine Umsetzung des Elektrodenmaterials verursachen kann. Bei dieser Umsetzung ändert sich die Sauerstoffkonzentration.

Nun ist durch die Potentialdifferenz Elektrode-Flüssigkeit und die Hydroxylionenkonzentration bei gegebener Temperatur die Sauerstoff-

<sup>1)</sup> Siehe V. P. Barton, Phys. Rev. **23**, 337 bis 344 (1924), Nr. 3.



konzentration an der Oberfläche der Elektrode eindeutig bestimmt. Daher muss, wenn man das Potential und die  $OH^-$ -Konzentration konstant hält, ein elektrischer Strom auftreten, um den an die Oberfläche gelangenden Sauerstoff abzuführen bzw. im Falle der  $Cu_2O$ -Elektrode den aus der Oberfläche weggeführten Sauerstoff zu ersetzen.

Nach welchem Gesetze geschieht nun diese Umsetzung der Elektrodensubstanz?

Wir müssen hierbei streng unterscheiden zwischen der primären Lichtreaktion von  $CuO$ , wobei  $Cu_2O$  als Endprodukt auftritt und der von  $Cu_2O$ , wobei  $CuO$  als letztes Produkt entsteht, denn der Reaktionsmechanismus, wobei  $Cu_2O$  entsteht, ist keineswegs der umgekehrte des Reaktionsmechanismus bei der Bildung von  $CuO$ , wie aus den Anlaufkurven ohne weiteres folgt. Während bei Bestrahlung von  $CuO$  sofort ein kräftiger Strom auftritt, was bedeutet, dass sofort Sauerstoff freigesetzt wird, setzt bei Bestrahlung von  $Cu_2O$  der Strom erst allmählich ein, was bedeutet, dass bei dem Primäreffekt keine Änderung der Sauerstoffkonzentration stattfindet.

Es ist nun schwerlich anzunehmen, dass der Primäreffekt lediglich in einer Anregung eines  $Cu_2O$ -Komplexes bestehe, welche angeregten Komplexe nur geringe Wahrscheinlichkeit haben, um mit Sauerstoff zu reagieren und sich so allmählich anhäufen bis ein Gleichgewicht entstanden ist. Für diese Erklärung müsste doch der angeregte Zustand eine Lebensdauer von mehreren Sekunden haben, was nach unserer Kenntnis keineswegs der Fall sein kann. Es liegt viel näher anzunehmen, dass die Primärreaktion vom Typus  $Cu_2O \rightarrow CuO + Cu$  ist, wobei ein neutrales Kupferatom abgespalten wird (es muss ja eine Substanz entstehen, welche oxydationsfähig ist). Das entstandene oxydationsfähige Kupfer, das selbst keine Photoeffekte aufweist in dem in Betracht kommenden Wellenlängegebiet, reagiert dann sekundär rein chemisch mit dem vorhandenen Sauerstoff und bildet als erste Oxydationsstufe wieder  $Cu_2O$  zurück, vielleicht auch unmittelbar  $CuO$ . Zwischen diesen beiden Reaktionen kann man nicht ohne weiteres entscheiden; man könnte etwa denken, dass bei niedrigen Elektrodenpotentialen  $Cu_2O$ , bei hohen Potentialen sofort  $CuO$  entstehe. Es wäre vielleicht möglich dieses zu prüfen, wenn es gelingt, genauere Daten für die Anlaufkurven zu bekommen. Augenblicklich ist nur das ziemlich sicher, dass die Anlaufkurve des  $Cu_2O$ -Effekts als eine Gerade anfängt, also nicht etwa durch eine quadratische oder eine Wurzelformel beherrscht wird. Nehmen wir nun die Gleichung an:  $2 Cu + O = Cu_2O$ , so wäre, wenn jede primäre Lichtreaktion nur ein  $Cu$ -Atom frei machte, ein quadra-



tischer Anstieg zu erwarten und wir würden gezwungen anzunehmen, dass durch das Licht je zwei Atome frei werden, sei es, dass diese beiden unmittelbar durch ein Lichtquant entstehen, oder dass das Entstehen eines Atoms das Entstehen eines anderen in nächster Nähe vorbereitet. In diesem Falle entsteht dann eine Korrelation zwischen dem räumlichen Vorkommen der *Cu*-Atome, das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage ist nicht ohne weiteres anwendbar, und wir erhalten wieder einen linearen Anstieg der Anlaufkurve.

Nehmen wir andererseits die Gleichung  $Cu + O = CuO$  an, so ist in allen Fällen der Primärreaktion der lineare Anstieg gesichert.

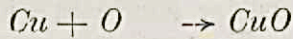
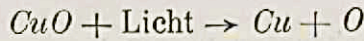
Eine viel grössere Schwierigkeit entsteht aber, wenn wir versuchen die Abhängigkeit der Photoeffekte vom Elektrodenpotential, also von der Sauerstoffkonzentration, zu erklären.

Betrachten wir erst den Fall des reinen *CuO*-Effektes. Wie ich schon in der Abhandlung für die „Faraday Society“ angedeutet habe, kann man sich denken, dass *CuO* durch Bestrahlung in Kupfer und Sauerstoff zerlegt wird. Dieses Kupfer reagiert dann mit dem *CuO* und gibt *Cu<sub>2</sub>O*; daneben ist es analog wie beim *Cu<sub>2</sub>O*-Effekte imstande wieder einen Teil des anwesenden Sauerstoffs zu binden, wobei *CuO* oder *Cu<sub>2</sub>O* gebildet werden können. Endlich kann auch *Cu<sub>2</sub>O* mit Sauerstoff reagieren, aber wie schon in obengenannter Abhandlung gesagt, ist diese Reaktion bei den in Frage kommenden Temperaturen zu vernachlässigen, weil *Cu<sub>2</sub>O* eine ziemlich stabile Substanz ist. Allerdings ist hierbei nicht in Betracht gezogen, dass *Cu<sub>2</sub>O* unter Einfluss des Lichts schnell mit Sauerstoff reagiert. Dadurch wird aber doch die Beweisführung nicht geändert, denn erstens sind die Mengen *Cu<sub>2</sub>O*, welche entstehen, im Anfang des Prozesses ganz zu vernachlässigen gegen das vorhandene *CuO*, zweitens können wir arbeiten mit rotem oder ultrarotem Licht, wobei die Empfindlichkeit der *Cu<sub>2</sub>O*-Reaktion nur sehr gering ist gegen die der *CuO*-Reaktion, und endlich geben die Versuche praktisch dieselbe Spannungsabhängigkeit für eine Elektrode aus *CuO* auf Platin und für eine aus oxydiertem, massivem Kupfer, von welchen Elektroden die erste aus reinem *CuO* besteht, die zweite aber einen gewissen Gehalt an *Cu<sub>2</sub>O* besitzt.

Es wird nun in der genannten Abhandlung versucht, die Spannungsabhängigkeit zu erklären, indem in Betracht gezogen wird, dass die Menge des vom Kupfer wieder gebundenen Sauerstoffs von der vorhandenen Sauerstoffkonzentration selbst abhängt, welche letzte durch das Elektrodenpotential bedingt wird. Sei *c* die Konzentration der



Kupferatome,  $I$  die Intensität des Lichts,  $C$  die Konzentration des Sauerstoffs, und nehmen wir an, dass die Gleichungen gelten:



mit den bzw. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $\alpha$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$ , so ist

$$\frac{dc}{dt} = \alpha I - k_1 c - k_2 c C - k_3 c^2 C,$$

und für den stationären Zustand muss  $\frac{dc}{dt} = 0$  sein.

Nennen wir weiter den pro Zeiteinheit freiwerdenden Sauerstoff  $\mathcal{A}$ , so ist  $\mathcal{A} = \alpha I - k_2 c C - k_3 c^2 C$ , in dem stationären Zustand ist also  $\mathcal{A}$  gleich  $k_1 c$ . Aus der ersten Gleichung folgt weiter, dass im stationären Zustand

$$c = -\frac{1}{2} \frac{k_1 + k_2 C}{k_3 C} + \sqrt{\frac{(k_1 + k_2 C)^2}{4 (k_3 C)^2} + \frac{\alpha I}{k_3 C}}$$

$$\text{oder } \mathcal{A} = k_1 c = \frac{k_1}{2 k_3 C} \left\{ \sqrt{(k_1 + k_2 C)^2 + 4 \alpha I k_3 C} - k_1 + k_2 C \right\}.$$

Da die Versuche ergeben, dass  $\mathcal{A}$  ungefähr  $I$  proportional ist, dürfen wir die Wurzelformel entwickeln, und es folgt:

$$\mathcal{A} = \frac{k_1 \alpha I}{k_1 + k_2 C},$$

woraus wir sehen, dass die Konstante  $k_3$  weggefallen ist. Die zu  $k_3$  gehörige Reaktion ist also unvereinbar mit der Tatsache, dass der Photostrom der Lichtintensität proportional ist.

Es folgt weiter, dass für sehr kleine Werte von  $C$   $\mathcal{A}$  sich dem Grenzwert  $\alpha I$  nähert, was ohne weiteres klar ist, und für sehr grosses  $C$  nimmt  $\mathcal{A}$  ungefähr umgekehrt proportional mit  $C$  ab.  $\mathcal{A}$  erreicht den Wert  $\frac{1}{2} \alpha I$  für  $k_2 C = k_1$ , und experimentell findet man diesen

Wert bei einem Potential von ungefähr +0.2 Volt absolut. In der Voraussetzung, dass die Konzentration  $C$  der Konzentration des Sauerstoffs an einer reinen Sauerstoffelektrode proportional ist, welche durch die Nernstsche Formel wiedergegeben wird (eine Art Henrys Gesetz) so können wir schreiben

$$C = C_0 \cdot 10^{\frac{v}{0.029}},$$



woraus folgt, dass schon für  $V = 0.258$  der Wert von  $C$  100mal so gross ist wie für  $V = 0.200$  und also  $\mathcal{A}$  von dem Werte  $\frac{1}{2} \alpha I$  auf den Wert  $\frac{1}{101} \alpha I$  zurückgegangen sein muss.

Dieses nun ist, wie aus der Kurve in Fig. 16 ersichtlich, überaus nicht der Fall, so dass diese chemische Erklärung der Potentialabhängigkeit wohl qualitativ die Erscheinungen erklären kann, aber quantitativ gänzlich versagt. Auch wenn man andere Reaktionsgleichungen wählt mit anderen Konstanten, z. B. molekularen Sauerstoff einführt (obwohl es nicht wahrscheinlich ist, dass Sauerstoff in molekularem Zusammenhang in einem Kupferoxydgitter besteht), kann man eine Erklärung dieser Art nicht retten. Nach der Nernstschen Formel tritt eine so starke Änderung der Sauerstoffkonzentration und dadurch des Photoeffekts bei Änderung des elektrischen Potentials der Elektrode auf, dass keine chemische Theorie dieses genügend zu mildern vermag.

Wie schon in der Abhandlung für die „Faraday Society“ gesagt wurde, kann man nun zweifeln an der Gültigkeit der Nernstschen Formel in diesem Falle; es zeigen ja bekanntlich Sauerstoffelektroden verschiedene Abnormalitäten<sup>1)</sup>. Auch kann man den Einwand erheben, dass hier kein reversibler Prozess vorliegt, also überhaupt die Nernstsche Formel nicht anwendbar ist, und endlich kann man hinweisen auf die Änderungen die der Elektrolyt durch den Dunkelstrom erfährt, wodurch an der Elektrode die  $OH^-$ -Ionenkonzentration sich ändert und die Lösung also nicht mehr als neutral zu betrachten ist.

Dieses letzte Bedenken lässt sich leicht beseitigen, denn wie schon Goldmann und Brodsky gezeigt haben, kann man durch Hinzufügung von neutralen Reduktions- oder Oxydationsmitteln am Elektrolyt das Potential der Elektrode bei Stromlosigkeit verschieben, und es ergibt sich dieselbe Abhängigkeit des Photoeffekts vom Elektrodenpotential, wobei der Polarisationsstrom aber seine Intensität, ja selbst sein Vorzeichen geändert hat.

Die beiden anderen Einwände sind nicht so einfach zu widerlegen. Indessen sind die genannten Abnormalitäten an Sauerstoffelektroden hauptsächlich Abweichungen des Potentials vom berechneten, welche aber für jede Elektrodensubstanz für sich ziemlich konstant sind. Hier handelt es sich aber um Potentialdifferenzen bei gleichem Material. Was weiter die Frage der Reversibilität betrifft, so liegen doch zahlreiche ähnliche Fälle vor, bei denen ebensowenig eine strenge Um-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik IV, 1, S. 580, 1909.



kehrbarkeit besteht, und wobei dennoch die Nernstsche Formel die Erscheinungen genügend richtig beschreibt. Man möge dabei bedenken, dass es sich hier nicht handelt um Tausendstel oder Hundertstel Volt, sondern um mehrere Zehntel Volt, wobei zu erwarten wäre, dass die Nernstsche Formel doch wenigstens die Grössenordnung der Konzentrationsänderung des Sauerstoffs an der Elektrode richtig wiedergäbe.

Indessen ist bei unseren Rechnungen über die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen die Sache wohl zu einfach dargestellt, denn wir müssen nicht vergessen, dass alle diese Vorgänge in einer kristallinen Masse stattfinden und also vermutlich überhaupt nicht von chemischen Volumreaktionen zwischen Molekülen die Rede sein kann. Vielmehr müssen wir uns denken, dass gewisse Verschiebungen in einem Ionengitter stattfinden, gewisse Umladungen geschehen, wodurch neue Gruppierungen entstehen, die weniger Sauerstoff enthalten, welcher Sauerstoff schliesslich nach aussen abgeführt werden muss. Dazu kommt, dass die Nernstsche Formel nur besagt, wie sich die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche ändert, während es ganz unsicher ist, inwieweit die Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Kupferoxyd der Konzentration an der Oberfläche proportional zu setzen ist und überhaupt auf welche Weise die Anwesenheit des überschüssigen Sauerstoffs gedacht werden muss.

Sehen wir uns einmal näher an, was von den kristallinen Strukturen von  $CuO$  und  $Cu_2O$  bekannt ist. Bragg und speziell P. Niggli<sup>1)</sup> haben sich mit den röntgenographischen Untersuchungen dieser Substanzen eingehend beschäftigt.

$CuO$  oder Tenorit kristallisiert triklin und ist aufzufassen als ein deformiertes Steinsalzgitter mit  $a:b:c = 0.8983:1:1$  und mit den Winkeln  $\alpha = 85^\circ 21'$ ,  $\beta = 86^\circ 25'$ ,  $\gamma = 93^\circ 35'$ .  $Cu_2O$  oder Cuprit ist kubisch.

In beiden Fällen liegen die  $Cu$ -Atome in einem kubischen (bei  $CuO$  pseudokubischen) flächenzentrierten Gitter, wie es auch in gediegenem Kupfer der Fall ist. Während aber in  $CuO$  auch die Sauerstoffatome in einem flächenzentrierten Gitter liegen, sind sie in  $Cu_2O$  in einem raumzentrierten Gitter eingeordnet; die Koordinaten sind

für den Sauerstoff	0	0	0	und für das Kupfer	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
					$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
					$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kristallographie 57, 253 bis 299 (1922).



Jedes Sauerstoffatom liegt also in der Mitte eines Tetraeders von Kupferatomen, und jedes Kupferatom hat in seiner Nähe zwei einander diametral gegenüberstehende Sauerstoffatome, während alle anderen Sauerstoffatome viel weiter entfernt sind. Die Abstände zwischen den Kupfer- und den Sauerstoffatomen sind für  $CuO$  bzw.  $1.87 \text{ \AA}$ ,  $2.33 \text{ \AA}$  und  $2.33 \text{ \AA}$ , für  $Cu_2O$  beträgt der kürzeste Abstand  $Cu - O$   $1.85 \text{ \AA}$ . Die Volumina der Elementarwürfel sind für  $Cu_4O_2$   $77.34 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  und für  $Cu_4O_4$   $80.97 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Um also von  $CuO$  nach  $Cu_2O$  überzugehen, muss das Vierpunktgitter des Sauerstoffs in ein Zweipunktgitter verwandelt werden. Dabei erfährt das System eine ziemlich starke Deformation, aber interessanterweise nur eine geringe Volumenkontraktion. Es ist möglich, allmählich von dem einen Gitter schliesslich auf das andere überzugehen, denn es sind Pseudomorphosen bekannt von  $CuO$  nach  $Cu_2O$ .

Wie muss man sich nun die Elektrodensubstanz vorstellen? Es besteht diese nicht aus einem einzigen Kristall sondern aus vielen sehr kleinen Kristallen, denn die Masse ist mikro- oder kryptokristallinisch. Das Raumgitter der Atome zeigt also zahllose Fehlerstellen dort, wo die einzelnen Kriställchen ineinander übergehen und es ist zu erwarten, dass an diesen Stellen das Gitter am leichtesten zu deformieren ist. Es scheint mir deshalb auch wahrscheinlich, dass die Lichtreaktion an Stellen dieser Gitterfehler stattfindet, etwa analog dem, was bei den Lenardschen Phosphoren der Fall ist, und es wäre interessant zu prüfen, ob vielleicht ein schön ausgewachsenes Kristall von Tenorit eine andere Lichtempfindlichkeit zeigt als das gewöhnliche, durch einfache Oxydation von Kupfer entstandene Kupferoxyd. Mir selber stand leider kein brauchbares Kristall zur Verfügung um dieses Experiment ausführen zu können.

Wie steht es nun mit der Stabilität eines solchen Konglomerats? Betrachtet man das System  $CuO$ ,  $Cu_2O$  und gasförmigen Sauerstoff, so gibt es bei jeder Temperatur einen bestimmten Grenzdruck des Sauerstoffs, unterhalb dessen nur  $Cu_2O$  und oberhalb dessen nur  $CuO$  stabil ist, denn nach den Untersuchungen von H. S. Roberts und F. Hastings Smyth<sup>1)</sup> gibt es keine festen Lösungen von  $CuO$  und  $Cu_2O$ . Liegt nun ein einheitliches, fehlerfreies Gitter vor, so ist dieses Gitter als stabil zu betrachten, wenn nur an seinem Rande wenigstens eine Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs besteht, welche korrespondiert mit dem bei der Temperatur des Gitters gehörenden

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2582 (1920); **43**, 1061, C (1921); I 560, I 923 (1922).



Grenzdruck. Haben wir nun ein Konglomerat von Kristallen, so muss, wenn nicht einwertiges Kupfer auftreten soll, jedes Kriställchen an seinem Rande wieder wenigstens diese Sauerstoffkonzentration finden und das Konglomerat wird neben der stöchiometrisch geforderten Sauerstoffmenge noch okkludierten Sauerstoff erhalten müssen. Wohl sind diese gelösten Mengen nur ein kleiner Bruchteil des sämtlich anwesenden Sauerstoffs, doch andererseits sind sie sicher nicht zu vernachlässigen. Aus der Hochvakuumtechnik ist nur allzugut bekannt, welche beträchtlichen Mengen Gas in einer festen Substanz okkludiert sein können und wir wissen, dass Kupferoxyd sehr leicht Gase absorbieren kann. Experimentelle Daten hierüber liefern die Atomgewichtsbestimmungen des Kupfers, bei welchen man  $CuO$  reduziert zu  $Cu$  und das Gewichtsverhältnis  $\frac{Cu}{CuO}$  bestimmt. So fand z. B. Richards<sup>1)</sup>, wenn er nicht für okkludiertes Gas korrigierte, ein Atomgewicht von 63.25, während das Atomgewicht wirklich 63.57 ist, so dass das Kupferoxyd etwa 0.5% mehr Sauerstoff enthielt als stöchiometrisch berechnet wurde.

Was geschieht nun mit der  $CuO$ -Masse, wenn wir bei konstanter Temperatur den äusseren Sauerstoffdruck allmählich verringern? Dabei können wir zwei einfache Grenzfälle unterscheiden. Einmal kann die thermische Reaktionsgeschwindigkeit  $CuO \rightarrow Cu_2O + \text{Sauerstoff}$  gross sein gegen die Diffusionsgeschwindigkeit des absorbierten Sauerstoffs, oder es kann umgekehrt diese Diffusionsgeschwindigkeit gross sein gegen die Reaktionsgeschwindigkeit. Man muss sich dabei diese Diffusion des Sauerstoffs wohl so vorstellen, dass der Sauerstoff sich nur den einzelnen Kristallen entlang bewegen kann, in analoger Weise wie bei den schönen Versuchen von Frau Obruchewa<sup>2)</sup> das radioaktive Blei auch nur längs der Kristalle des gewöhnlichen Bleis diffundierte. Der erste Fall wird am leichtesten bei hoher Temperatur, der zweite bei niedrigen Temperaturen auftreten, denn die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wächst ja ungefähr exponentiell mit der Temperatur an, während die Diffusionskonstante etwa proportional der Quadratwurzel der absoluten Temperatur ist. Ist nun dieser erste Fall verwirklicht, so wird, wenn wir den Sauerstoffdruck so weit verringert haben, dass der Grenzwert unterschritten ist, bei dem  $Cu$ ,  $Cu_2O$  und  $O_2$  im Gleichgewicht sind, die  $CuO$ -Masse sofort vom Rande aus zerfallen.

1) Proc. Amer. Acad. **26** (1891).

2) Nature 1925.



Liegt aber der zweite Fall vor, so wird wohl nach dem Passieren des Grenzdruckes das Gitter labil werden und anfangen sich allmählich zu zersetzen, aber durch das starke Überwiegen der Diffusionsgeschwindigkeit über die Reaktionsgeschwindigkeit wird es möglich sein der ganzen Masse ihren gelösten Sauerstoff zu entziehen. Die Substanz wird dann gleichmässig, ähnlich wie eine radioaktive Substanz zerfallen, durch die ganze Masse hindurch wird bald hier bald dort das Gitter umstürzen und in die  $Cu_2O$ -Konfiguration übergehen und bei genügender Verringerung des äusseren Sauerstoffdrucks kann auf ähnliche Weise sogar das  $Cu_2O$  in Kupfer übergehen.

Genauer betrachtet liegen die Verhältnisse folgendermassen.

Nennen wir den Grenzdruck des Systems  $4 CuO \rightleftharpoons 2 Cu_2O + O_2$   $P_0$ , und sei  $P$  der Sauerstoffdruck am Rande der Kupferoxydmasse, welche wir einfachheitshalber nur von einer Ebene begrenzt denken wollen (lineares Diffusionsproblem). Nun wird in einem Volumenelemente pro Sekunde eine Menge Sauerstoff frei werden gleich  $v(P_0 - p)$ , wobei  $v$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist und  $p$  der Druck im Volumenelemente. Sei nun  $k$  die Diffusionskonstante, so muss

$$v(P_0 - p) = k \frac{d^2 p}{dx^2}$$

sein, wenn  $x$  der Abstand vom Volumenelement bis zum Rande ist. Integration und Anpassung an die Bedingung, dass am Rande der Druck  $P$  ist, gibt

$$p = (P - P_0) e^{-x \sqrt{\frac{v}{k}}} + P_0.$$

Ist nun  $\frac{v}{k}$  sehr gross, so wird schon für sehr kleine Werte von  $x$  der Druck  $p$  praktisch gleich  $P_0$  werden und der erste Fall liegt vor. Ist dagegen  $\frac{v}{k}$  sehr klein, was bei niedrigen Temperaturen zutrifft, so wirkt eine Druckerniedrigung  $(P - P_0)$  viel weiter durch und wir haben den zweiten Fall.

Diesen Fall haben wir nun auch beim Becquereffekt von Kupferoxyd. Durch Änderung der Elektrodenspannung beeinflussen wir den Sauerstoffdruck  $P$  an der Grenze der Elektrode und dadurch auch die Konzentration des absorbierten Sauerstoffs durch die ganze Masse. Der Verlauf des Dunkelstroms (vgl. Fig. 14b) zeigt deutlich, wie nach einer plötzlichen Änderung der Elektrodenspannung die Elektrode erst schnell, dann langsam Sauerstoff abgibt oder aufnimmt, bis endlich das Gleichgewicht wieder erreicht ist.



Atomistisch denke ich mir den Verlauf so, dass der Sauerstoff als  $O^{--}$ -Ion den Gittergrenzen entlang wandert und sich an der Elektrodengrenze ein Gleichgewicht einstellt, wobei  $O^{--} + H^+ \rightleftharpoons OH^-$ .

Ohne tiefer auf den Mechanismus des Becquereleffektes einzugehen, können doch durch thermodynamische Überlegungen gewisse Gesetzmässigkeiten hergeleitet werden. Wir wollen einfachheitshalber eine Zelle betrachten, deren eine Elektrode eine Platinelektrode mit  $CuO$  bedeckt ist, die andere eine Platinsauerstoffelektrode, und wir wollen den Sauerstoffdruck  $P$  dieser zweiten Elektrode so wählen, dass er dem Druck, mit welchem wir die  $CuO$ -Elektrode im Gleichgewicht denken können, gleich ist. Wird nun ein Grammolekül Sauerstoff an der  $CuO$ -Elektrode durch Licht freigemacht, so führen wir es durch Elektrolyse nach der zweiten Elektrode über und lassen es in gasförmigem Zustande mit dem Druck  $P$  entweichen. Da wir nun den Sauerstoffdruck an der zweiten Elektrode dem Sauerstoffdruck, mit dem das  $CuO$  im Gleichgewicht steht, gleich gemacht haben, so können wir den Prozess vereinfachen und uns denken, dass der Sauerstoff sofort an der  $CuO$ -Elektrode in Gas vom Druck  $P$  übergeht.

Welche Energie hat nun dabei das Licht minimal zu liefern? Ohne Licht würde das  $CuO$ -Gitter, wenn nur der Druck  $P$  grösser ist als der Grenzdruck  $P_0$ , in stabilem Gleichgewicht sein, mit Licht zersetzt es sich. Nun können wir dieses so auffassen, dass das Licht irgendwie einwirkt auf die Bindungskräfte zwischen  $Cu$  und  $O$  in dem Sinne, dass der Sauerstoff weniger fest gebunden wird. Um nun durchrechnen zu können, welche Mindestenergie das Kraftfeld zu liefern hat, um ein Grammolekül Sauerstoff frei zu machen, vereinfachen wir das Bild und zerlegen es in die folgenden Stufen: Erstens denken wir uns das Gitter im Gleichgewicht mit Sauerstoff von dem Grenzdruck  $P_0$ ; zweitens denken wir uns Sauerstoff vom Druck  $P$ , und drittens denken wir uns ein fiktives Kraftfeld, das die Lichtwirkung ersetzt, wodurch ein Gleichgewicht zwischen  $P_0$  und  $P$  entsteht.

Es ist nun möglich, auf isothermem und umkehrbarem Wege das Gitter zu zerlegen und Sauerstoff vom Druck  $P$  frei zu machen. Dabei hat das Kraftfeld die isotherme Kompressionsarbeit zu liefern um ein Grammolekül Sauerstoff vom Druck  $P_0$  auf den Druck  $P$  zu bringen.

Sei nun  $T$  die Temperatur des Kupferoxyds, und wenden wir das Gesetz  $PV = RT$  an, was bei den in Frage kommenden Drucken sicher erlaubt ist, so ist diese Kompressionsarbeit

$$RT \lg \frac{P}{P_0} \quad (1)$$



und dieses ist also die untere Grenze für die Energie, welche durch das Licht geliefert werden muss um ein Grammolekül Sauerstoff überzuführen.

Welche mechanische Arbeit vermag nun umgekehrt das Licht höchstens zu liefern? Dafür ist es am einfachsten, uns statt der einfallenden Strahlung einen schwarzen Körper zu denken mit einer solchen Temperatur, dass für die betrachtete Farbe die Strahlungsdichte gerade gleich der Strahlungsdichte der einfallenden Strahlung ist. Diese Temperatur nennen wir  $T_s$  (Äquivalenttemperatur der einfallenden Strahlung). Den schwarzen Körper lassen wir weiter in umkehrbarer Weise mit dem Kupferoxyd der Temperatur  $T$  in Wechselwirkung treten. Führen wir nun  $q$  Kalorien der einfallenden Strahlung über den schwarzen Körper dem Kupferoxyd zu, so können höchstens

$$q \frac{T_s - T}{T_s} \quad (2)$$

Kalorien in mechanische Arbeit umgesetzt werden. Kombinieren wir Gleichung (1) mit Gleichung (2), so sehen wir, dass, um ein Grammolekül Sauerstoff umzusetzen, das Licht eine Energie zu liefern hat

$$q \geq \frac{T_s}{T_s - T} RT \lg \frac{P}{P_0}. \quad (3)$$

Aus dieser Ungleichung sind mehrere wichtige Schlüsse zu ziehen. Erstens zeigt sie, dass der Photostrom unmöglich der Lichtintensität streng proportional sein kann, denn die Temperatur  $T_s$  wird immer niedriger, je schwächer die Intensität ist, und wir brauchen immer mehr Strahlungsenergie um ein Grammolekül umzusetzen. Für  $T_s = T$ , ist endlich keine Reaktion mehr möglich, was sofort klar ist. Bei den üblichen Versuchen aber liegt  $T_s$  zwischen  $2000^\circ$  und  $3000^\circ$  absolut und da  $T$  ungefähr gleich  $290^\circ$  absolut ist, liegt der Faktor  $\frac{T_s - T}{T_s}$  zwischen 0.85 und 0.90, eine Änderung also von etwa 6%. Es entspricht einem Temperaturintervall von  $2000^\circ$  bis  $3000^\circ$  absolut, aber einem so grossen Intensitätsintervall, dass diese Abweichung der Proportionalität ganz unter den Messfehler verschwindet.

Zweitens folgt aus der Ungleichung, dass bei den in Betracht kommenden Temperaturen und bei gleicher Intensität des Lichtes blaues Licht wirksamer sein muss als rotes, denn das blaue Licht hat eine höhere Äquivalenttemperatur. Auch dieser Einfluss spielt aber nur eine untergeordnete Rolle.



Anders liegt es mit dem Einfluss des Druckes  $P$ . Wenn wir das Elektrodenpotential nur um wenige Zehntel Volt ändern, ändert sich der Druck  $P$  um mehrere Zehnerpotenzen, denn wir müssen bei der Nernstschen Formel

$$E = E_0 - \frac{RT}{Fn} \lg \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

$O_2$  als vierwertig negativ betrachten, d. h.  $n = 4$  setzen. Es ist also ein grosser Einfluss des Elektrodenpotentials zu erwarten und es ist zu versuchen, ob man vielleicht die experimentell gefundene Abhängigkeit vom Potential hierauf zurückführen kann.

Um nun dieses Problem numerisch durchrechnen zu können, müssen wir erstens den Grenzdruck  $P_0$  bei  $290^\circ$  abs. kennen, und zweitens wissen, welches Potential  $E_0$  bei diesem Druck gehört.

Der Grenzdruck  $P_0$  lässt sich nur durch Extrapolation aus den bei höheren Temperaturen gemessenen Werten ableiten. L. Wöhler<sup>1)</sup>, H. S. Roberts und F. Hastings Smyth<sup>2)</sup> und E. Moles und M. Payá<sup>3)</sup> haben das Gleichgewicht  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $O_2$  untersucht. Aus diesen Arbeiten kann man entnehmen, dass für  $960^\circ C$   $P_0$  ungefähr 49 mm Hg beträgt. Wir können nun weiter für die Extrapolation die Clapeyronsche Formel benutzen und dabei in erster Annäherung die Bildungswärme von  $CuO$  aus  $Cu_2O$  und  $O_2$  als unabhängig von der Temperatur ansehen. Diese Voraussetzung ist wohl nicht allzu bedenklich, denn Roberts und Hastings Smith geben an, dass bei  $1000^\circ C$  pro Gramm-mol  $CuO$  15-18 kgal. frei werden, während Thomsen in seinem Buch über Thermochemie angibt, dass bei Zimmertemperatur 18.30 kgal. entwickelt werden. Wir wollen nun das Temperaturintervall in zwei gleiche Teile teilen, und annäherungsweise für den einen 15.18 kgal., für den andern 18.30 kgal. annehmen. Auf diesem Wege finden wir für  $T = 290$   $P_0 \approx 10^{-42}$  Atm. Hätten wir einfach das Mittel der beiden Werte für die Reaktionswärme genommen, so hätten wir den Wert  $P_0 \approx 10^{-40}$  Atm. gefunden; die erste Auffassung dürfte aber etwas sicherer sein.

Welchem Potential entspricht nun dieser Druck? Förster gibt in seinem Buche über Elektrochemie an, dass eine Wasserstoffelektrode von 1 Atm. gegen eine neutrale Lösung bei Zimmertemperatur ein Potential von  $-0.141$  Volt abs. hat (normal Kalomelektrode gleich  $+0.560$  Volt gesetzt). Da nun weiter die theoretische EMK der Knall-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 784 (1906).

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2582 (1920); **43**, 1061 C (1921); I, 560, 923 (1922).

3) Anales soc. Espanola Fis quim **20**, 563-570 (1922).



gaskette 1.237 Volt beträgt, hat also eine Sauerstoffelektrode von 1 Atm. ein Potential von  $+1.096$  Volt abs. Jede Zehnerpotenz im Druck gibt eine Potentialdifferenz von  $\frac{0.058}{4} = 0.0145$  Volt, so dass ein Druck von  $10^{-42}$  Atm. ein Potential gibt von  $1.096 - 42 \cdot 0.0145 = +0.488$  Volt ( $P_0 = 10^{-40}$  Atm. gibt  $+0.516$  Volt).

Wir sind nun imstande, mit Hilfe der Formeln (3) und (4) eine Linienschar zu zeichnen, welche die minimale Lichtarbeit angibt, die thermodynamisch gefordert wird, um ein Grammol  $CuO$  in  $Cu_2O$  und Sauerstoff zu zersetzen, als Funktion der Spannung  $E$  und der Strahlungstemperatur  $T_s$  bei gegebener Temperatur  $T$  des Oxyds.

Andererseits können wir auf quantentheoretischem Wege einen Maximalwert für diese Lichtarbeit herleiten.

Aus der Tabelle auf S. 268 geht hervor, dass die Quantenausbeute im allgemeinen recht gering ist und nur im Violetten bei sehr günstigem Elektrodenpotential einen Wert nahe an 10% erreicht, d. h. dass auf  $10 h\nu$  der absorbierten Strahlung ein Sauerstoffatom freigemacht wird. Dadurch erscheint es mir sehr unwahrscheinlich, dass unsere Photoreaktion zur Klasse der Kettenreaktionen gehören sollte, welche doch meistens überraschend hohe Quantenausbeuten zeigen. Nehmen wir also an, dass jedes  $h\nu$  höchstens ein Sauerstoffatom frei machen kann, so können wir in der oben angedeuteten Linienschar für jedes  $\nu$  eine Gerade ziehen, welche die maximale Lichtarbeit angibt, welche die Quantentheorie für die Zersetzung eines Grammküls  $CuO$  fordert<sup>1)</sup>. Wo so eine Gerade eine thermodynamische Linie schneidet, entsteht ein wichtiger Punkt, denn bei dem hierzu gehörigen Potential und der gehörigen Strahlungsdichte ist ein  $h\nu$  gerade imstande, die durch die Thermodynamik geforderte Energie zu liefern. Für höhere Potentiale ist ein Photoeffekt nur möglich, wenn die Energien von mehr als einem Lichtquant miteinander zusammenwirken können, um ein Sauerstoffatom zu lösen. Dann aber kann auch in erster Annäherung keine Proportionalität mehr bestehen zwischen auffallende Strahlungsenergie und Photostrom, sondern es muss, und zwar insbesondere bei kleinen Intensitäten, die zweite oder eine höhere Potenz der Belichtungsintensität auftreten.

Bestrahlen wir z. B. die Elektrode mit Licht von einer Wellen-

1) Rein phänomenologisch ist der allergrösste Wert für diese Lichtarbeit diejenige, wobei ein  $h\nu$  mit nur einer Elementarladung im Photostrom korrespondiert. Diesen Wert habe ich aber nicht benutzt, da hierbei vorausgesetzt wird, dass der Sauerstoff als  $O^-$  abgetrennt wird, was mir unwahrscheinlich scheint.



länge von 6000 Å. und mit einer Intensität, welche einer Temperatur von 2200° abs. entspricht<sup>1)</sup>, so ist die Spannung  $E$ , bei der ein Lichtquant gerade die thermodynamisch geforderte Energie besitzt, gegeben durch die Formeln

$$2 h\nu N = \frac{T_s}{T_s - T} RT \lg \frac{P}{P_0} \quad \text{und} \quad E = E_0 - \frac{RT}{Fn} \lg \frac{P}{P_0}$$

oder

$$2 h\nu N = \frac{T_s}{T_s - T} (E - E_0) Fn,$$

worin  $2N$  die Anzahl der Atome in einem Grammmolekül Sauerstoff ist. Dieses gibt für  $E$  den Wert + 1.45 Volt.

Nun sind für solche Werte des Potentials die Photoströme so äusserst gering, dass sie nur durch Aufladungsversuche festgestellt worden sind. So stellte v. Samsonow z. B. als Grenze des Potentials, oberhalb dessen keine Aufladung mehr erfolgt, ein Potential von etwa 100 Millivolt über die Kalomelelektrode, also etwa + 0.66 Volt abs. Andererseits gibt er aber an, dass in Bromat bei einer Polarisierung bis 2—3 Volt über dem Kalomelpotential noch ein geringer Effekt nachzuweisen war. Sollten diese Effekte wirklich reell sein und nicht durch den einen oder anderen Nebeneffekt hervorgerufen, so wäre dieses also ein Beweis dafür, dass zwei Lichtquanten zusammenwirken können, um den Sauerstoff frei zu machen. Ob bei diesen Potentials der Photostrom wirklich mit der zweiten oder einer höheren Potenz der Lichtintensität wächst, ist nicht sofort aus den Versuchen herzuleiten. Es gibt verschiedene Nebenwirkungen, welche alle stärkere Ströme mehr hemmen als schwächere, so dass ein ziemlich linearer Verlauf bei den Versuchen sehr wohl das Resultat sein könnte einer quadratischen Lichtwirkung und eines Polarisationseffekts. Es existieren Andeutungen dafür, dass bei höheren Potentials der Photostrom relativ stärker zunimmt bei Erhöhung der Lichtintensität als bei niedrigen Potentials. Entschieden ist dieser Effekt bei anderen Substanzen gefunden, z. B. zeigte Luggin<sup>2)</sup>, der die Photoströme an Silberhaloiden als Funktion des Elektrodenpotentials speziell bei höheren Potentials bestimmte, dass die für verschiedene Lichtintensitäten erhaltenen Kurven nicht durch Teilung durch die zugehörige Lichtintensität aufeinander reduziert werden konnten, sondern

1) Diese Temperatur hatte die Strahlung, die durch den Monochromator gegangen war, wenn die Lichtquelle eine normal belastete Wolframspirallampe war. Die Wellenlänge ist dabei so gewählt, dass gerade das Produkt Lichtintensität und Empfindlichkeit ein Maximum ist. Für Vergleich mit Versuchen mit weissem Licht ist darum diese Wellenlänge als ein guter Mittelwert anzusehen.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 577—635 (1897).



dass für höhere Lichtintensitäten höhere Potentiale verwendet werden mussten, um den Photostrom auf Null zu bringen. Das besagt also deutlich, dass in diesem Potentialgebiete der Photostrom viel stärker als linear mit der Lichtintensität zunimmt. Nähere Untersuchungen über diesen Punkt bleiben aber sehr erwünscht, speziell Experimente mit schwachen Lichtintensitäten, denn bei sehr starken Intensitäten, welche man geneigt ist anzuwenden bei diesen kleinen Effekten, besteht die Möglichkeit, dass wohl immer in der Nähe eines erregten Atoms innerhalb seiner Lebensdauer ein zweites Atom erregt wird und eine Reaktion mit Freimachung eines Sauerstoffatoms stattfindet. Dann aber besteht wiederum Proportionalität zwischen Photostrom und Strahlungsintensität. Die Sache liegt hier insofern anders als bei den photochemischen Gas- oder Flüssigkeitsreaktionen, als hier die Lichtreaktion in einem Atomgitter stattfindet und durch die feste Kopplung der Atome ein angeregtes Atom sehr wohl eine Reaktion auslösen kann in einem entfernteren Punkte, das sich in einer dafür geeigneten Lage befindet.

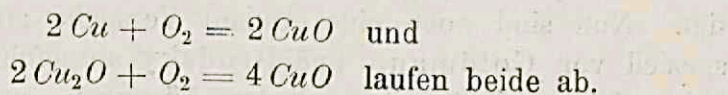
Wenn nun auch unsere thermodynamischen Überlegungen zu einer Grenze des Photoeffekts führen, mit welcher die Experimente nicht im Widerspruch stehen, so ist unsere Hoffnung, hiermit die Abhängigkeit des Photoeffekts vom Elektrodenpotential zu erklären, doch unerfüllt geblieben. Denn bei dem Werte  $E_0 = +0.5$  Volt, wobei nach den thermodynamischen Überlegungen für einen umkehrbaren Prozess gar keine mechanische Arbeit mehr notwendig ist um  $CuO$  in  $Cu_2O$  umzusetzen, fängt der Photoeffekt erst gerade an, zu gut messbaren Werten anzusteigen, und es ist weit davon, dass hier etwa der Maximalwert erreicht wird.

Dieses könnte wohl am besten so gedeutet werden, dass der Primäreffekt nicht in einem direkten Übergang von  $CuO$  in  $Cu_2O$  bestehe, doch dass hier, wie wir auch bei unseren einfachen chemischen Betrachtungen vorausgesetzt haben, erst eine Zerlegung in Kupfer und Sauerstoff auftritt, wonach erst sekundär das Kupfer mit  $CuO$   $Cu_2O$  bildet.

Mit welchem Elektrodenpotential das Gleichgewicht  $Cu_2O$ ,  $Cu$  und Sauerstoff und das (theoretische) Gleichgewicht zwischen  $CuO$  und  $Cu$  und Sauerstoff korrespondiert, habe ich nicht bestimmen können, da mir keine Daten über die Sauerstoffdrücke bei diesen Gleichgewichten bekannt sind. Nur aus der bekannten Bildungswärme kann man sich über die Reihenfolge der Gleichgewichtspotentiale orientieren. Danach kann man rein schematisch das Potentialgebiet in vier Teile verteilen.



Erstens kann das Elektrodenpotential  $V$  grösser sein als das Gleichgewichtspotential  $CuO-Cu_2O$ . In diesem Falle muss auch bei Bestrahlung nach längerer Zeit kein Photoeffekt mehr auftreten, auch wenn genügend  $CuO$  da ist, denn die beiden Reaktionen



Überdies ist mit Ausnahme des Reststromes kein Dunkelstrom zu erwarten.

Zweitens:  $V$  ist grösser als das Gleichgewichtspotential  $CuO-Cu_2O$ , aber kleiner als das Gleichgewichtspotential  $CuO-Cu$ . In diesem Falle wird das entstandene  $Cu_2O$  nicht wieder zu  $CuO$  oxydiert, es wird also ein Photoeffekt bestehen können. Es tritt weiter ein Dunkelstrom auf zufolge der Zersetzung von  $CuO$  in  $Cu_2O$  und Sauerstoff.

Drittens:  $V$  ist grösser als das Gleichgewichtspotential  $CuO-Cu$ , aber kleiner als das Gleichgewichtspotential  $Cu_2O-Cu$ . Nun ist ein starker Photoeffekt möglich, da auch die Reaktion  $2 Cu + O_2 = 2 CuO$  nicht mehr auftritt. Der Dunkelstrom bleibt bestehen durch den Zerfall des  $CuO$  unter Bildung von  $Cu_2O$  und Sauerstoff.

Viertens:  $V$  ist kleiner als das Gleichgewichtspotential  $Cu_2O-Cu$ . Es ist nun maximaler Photoeffekt vorhanden, da kein gebildetes Kupfer mehr zurückoxydiert werden kann. Zugleich hat der Dunkelstrom zugenommen, da neben dem  $CuO$  auch das  $Cu_2O$  sich zersetzt.

Wie aber alle diese Reaktionsgeschwindigkeiten sich verhalten und in welcher Weise sie von dem Sauerstoffdruck an der Grenze des Gitters abhängen, ist unbekannt, so dass die Frage nach der Erklärung der Photocharakteristik noch ganz offen steht.

Auch einige Versuche, die Diffusion näher in Betracht zu ziehen, hatten keinen befriedigenden Erfolg. Es wurde bei ihnen speziell darauf geachtet, dass das Licht absorbiert wird in Schichten, in denen verschiedene Sauerstoffkonzentration besteht, da durch die Zersetzung ein Diffusionsstrom mit dem zugehörigen Gradient in der Konzentration auftreten muss. Es liegen augenblicklich zu wenig Daten vor, um über diese Diffusionsprobleme an Grenzschichten zwischen Kristallen theoretische Folgen ziehen zu können.

Im Zusammenhang mit den Diffusionsproblemen wäre es durchaus wichtig genau zu untersuchen, wie schnell nach einer plötzlichen Änderung des Potentials der Photoelektrode der Photostrom den zugehörigen Wert annimmt. Man steht dabei vor der Schwierigkeit, dass der Dunkelstrom sich in diesen Momenten ungeheuer stark ändert, so dass



man die Änderung des Stromes zufolge der Bestrahlung nicht messen kann.

Bis hierher haben wir uns lediglich mit dem Sauerstoff beschäftigt. Nun sind noch eine Anzahl Versuche zu erwähnen, welche speziell von Goldmann und Brodsky ausgeführt worden sind und bei welchen nicht mit neutralen Lösungen, sondern mit schwach sauren Lösungen gearbeitet wurde. Während für neutrale oder alkalische Lösungen immer der normale Typus der photoelektrischen Charakteristik gefunden wurde, erschien in schwach sauren Lösungen eine Anomalie, welche darin bestand, dass der Sättigungswert auch bei höheren Potentialen fast erhalten blieb, aber bei noch höheren Potentialen der Photostrom sehr schnell abnahm, um bei nur wenig grösserem Werte als bei neutralen Lösungen Null zu werden. Zugleich ist in diesen sauren Lösungen der Dunkelstrom viel grösser als in neutralen und es wird bei niedrigen Potentialen die Elektroden-substanz schnell angegriffen. Da nun der Wert des Sättigungsstromes in sauren und in neutralen Lösungen fast derselbe ist, müssen wir annehmen, dass durch den Wasserstoff nicht die Anregung selbst beeinflusst wird, sondern bei bestimmtem Elektrodenpotential die Ausbeute an angeregten Atomen geändert wird. Da wir nun zu der Auffassung gekommen sind, dass diese Ausbeute ausschliesslich von der Stabilität des Gitters abhängt und diese durch die Sauerstoffkonzentration am Rande jedes einzelnen Kriställchens bedingt wird, liegt es nahe, die Annahme zu machen, dass auch der Wasserstoff zwischen diese Kriställchen hineindiffundieren und ebenso wie der Sauerstoff die Stabilität des Gitters beeinflussen kann. Wenn wir aber bedenken, dass die Versuche in wässrigen Lösungen gemacht worden sind und in diesen Lösungen das Produkt  $[H^+] \cdot [OH^-]$  konstant ist, und wenn wir weiter für beide Ionen die Nernstsche Formel anwenden, so sehen wir sofort, dass zu einer bestimmten Sauerstoffkonzentration an der Elektrode immer dieselbe Wasserstoffkonzentration gehört, unabhängig davon ob die Lösung sauer oder alkalisch reagiert und dass die Empfindlichkeitskurve des Photoeffektes in saurer oder alkalischer Lösung durch Parallelverschiebung in der Richtung der Potentialachse mit der des Effektes in neutraler Lösung zur Deckung gebracht werden kann.

Zwar ist es befriedigend, dass die von Goldmann gefundene Änderung der Potentialabhängigkeit des Photostromes in sauren Lösungen sich in erster Näherung als eine solche Verschiebung von dem zu er-



wartenden Vorzeichen und Grössenordnung beschreiben lässt. Es bleibt aber noch der Umstand unerklärt, dass auch die Form der Kurve sich, wie aus der obigen Beschreibung hervorgeht, merklich geändert hat (steilerer Abfall).

Die folgenden Überlegungen könnten vielleicht zur Erklärung dieses Effektes beitragen. Wir wollen die selektiven Adsorptionskräfte des Gitters für die  $H^+$  und  $OH^-$ -Ionen ins Auge fassen und wollen uns diese Kräfte noch als Funktion der Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentration an der Elektrode denken. Sehen wir, was die Rechnung gibt.

Nennen wir dazu das Elektrodenpotential  $\varphi_E$  abs.  $c_{H^+}$  die Konzentration der Wasserstoffionen in der Flüssigkeit und  $c_{OH^-}$  die Konzentration der Hydroxylionen, so ist in der Flüssigkeit, weit entfernt von der Elektrode

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K \quad \text{oder} \quad c_{H^+} = \frac{K}{c_{OH^-}}.$$

Die Konzentration der Wasserstoffionen an der Elektrode wird nun gefunden durch  $C_{H^+} = c_{H^+} e^{-\varphi_E + f(C_{H^+}, C_{OH^-})}$ , worin  $f(C_{H^+}, C_{OH^-})$  das Potential darstellt, welches durch das Kraftfeld der Elektrodenatome entsteht und also die Arbeit darstellt, um ein Wasserstoffion von der Oberfläche der Elektrode zu entfernen, wenn es nur unter dem Einfluss dieser Atomkräfte steht.

Ebenso finden wir

$$C_{OH^-} = c_{OH^-} e^{+\varphi_E + F(C_{H^+}, C_{OH^-})}$$

oder

$$C_{OH^-} \cdot C_{H^+} = K e^{F(C_{H^+}, C_{OH^-}) + f(C_{H^+}, C_{OH^-})} = K G(C_{H^+}, C_{OH^-}).$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass bei gegebener  $OH^-$ -Konzentration an der Elektrode eine Gleichung besteht, worin  $C_{H^+}$  die einzige Unbekannte ist und wegen der physikalischen Bestimmtheit des Problems gibt es wenigstens einen Wert für  $C_{H^+}$ , der dieser Gleichung genügt.

Auch hier finden wir also, dass eine gegebene  $OH^-$ -Konzentration an der Elektrode eine bestimmte  $C_{H^+}$ -Konzentration gibt, unabhängig davon, ob die Lösung sauer oder alkalisch reagiert und auch dieser Weg führt uns nicht zu der Erklärung der gefundenen Anomalie.

Nun sind aber die  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen keineswegs die einzigen Ionen im Elektrolyt. Es sind z. B. jedenfalls auch gewiss  $Cu^{++}$ -Ionen anwesend. Wenn wir nun auch die Kräfte dieser Ionen mit in Betracht ziehen, so geht

$$f(C_{H^+}, C_{OH^-}) \quad \text{über in} \quad f(C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{Cu^{++}}, \dots, \dots) \quad \text{und}$$

$$F(C_{H^+}, C_{OH^-}) \quad \text{in} \quad F(C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{Cu^{++}}, \dots, \dots).$$



Dann aber wird auch

$$C_{OH^-} \cdot C_{H^+} = KG(C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{Cu^{++}}, \dots, \dots)$$

und bei bestimmter  $OH^-$ -Konzentration an der Elektrode hängt die  $C_{H^+}$ -Konzentration noch ab von der Konzentration der anderen Ionen. Diese sind ihrerseits abhängig vom Elektrodenpotential und, da dieses bei bestimmter  $OH^-$ -Konzentration an der Elektrode für saure und für alkalische Lösungen nicht dasselbe ist, ist in diesem Falle auch  $C_{H^+}$  abhängig von dem Säuregrad der Lösung. Um also die Anomalie der Empfindlichkeitskurve in sauren Lösungen zu erklären genügt es nicht anzunehmen, der Wasserstoff habe einen Einfluss auf die Stabilität des Gitters, sondern man muss ausserdem annehmen, dass die Adsorptionskräfte der Elektrode auch durch andere als  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen bedingt sind.

Die Sache liegt sogar so, dass diese letzte Annahme allein im Prinzip schon genügt. Denn betrachten wir den Ausdruck für  $C_{OH^-}$ ,

$$C_{OH^-} = c_{OH^-} e^{+\varphi_E + F(C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{Cu^{++}}, \dots, \dots)},$$

und bedenken wir, dass  $C_{Cu^{++}}$  und alle anderen Ionenkonzentrationen an der Elektrode auch Funktionen sind von  $\varphi_E$ , so sehen wir, dass  $C_{OH^-}$  nicht nur direkt, sondern auch implicite von  $\varphi_E$  abhängt und dass eine Änderung des Säuregrades der Lösung diese Abhängigkeit so ändert, dass im allgemeinen nicht mehr die Addition eines konstanten  $\Delta\varphi$  zu  $\varphi_E$  genügt, um für jeden Wert von  $\varphi_E$  in neutraler Lösung dasselbe  $C_{OH^-}$  zu bekommen wie für  $\varphi_E + \Delta\varphi$  in einer sauren Lösung.

Zuletzt muss noch die Temperaturabhängigkeit des Effektes erwähnt werden. Goldmann und Brodsky haben gefunden, dass der Maximaleffekt des Photostromes bei Erhöhung der Temperatur eine Zunahme erfährt. Dieses würde nach unserer Auffassung bedeuten, dass die Wahrscheinlichkeit der Anregung von der Temperatur abhängig sei. Dann muss aber diese Temperaturabhängigkeit für verschiedene Wellenlängen auch verschieden sein, denn die Ausbeute kann niemals höher als 1 werden. Es würde darum interessant sein zu versuchen diese verschiedene Temperaturabhängigkeit für verschiedene Farben experimentell nachzuweisen, wobei es erwünscht wäre, die Versuche auch bis ins Ultraviolette durchzuführen.



### Anhang.

#### Bestimmung der elektrostatischen Kapazität der Photoelektrode.

Der Beweis dafür, dass die Photoelektrode wirkt, als ob eine erhebliche Kapazität in den Stromkreis eingeschaltet wurde, kann folgenderweise erbracht werden.

Das Torsionsaitengalvanometer, mit dem der Photostrom gemessen wurde, hat einen inneren Nebenschluss, und durch Regulierung des Magnetfeldes war bei den Versuchen eine so grosse Dämpfung hergestellt, dass bei offenem äusserem Stromkreise das System aperiodisch zur Ruhelage kam. Für jeden Widerstand im äusseren Stromkreise muss dann das System überaperiodisch sein.

Nun wurde in Serie mit der Photozelle ein kleiner Widerstand geschaltet von ungefähr einem halben Ohm und mittels eines zweiten Widerstandes und eines Akkumulators ein Strom von etwa 40 Milliamp. durch den Widerstand geschickt, so dass dadurch eine Spannungsdifferenz von 20 Millivolt entstand. Der Hilfsstrom konnte mit dem Kommutator *K* (siehe Fig. 1) ein- und ausgeschaltet und in seiner Richtung gewechselt werden. Wie nun das Photogramm der Fig. 14b zeigt, erfährt das Galvanometer beim Einschalten einen starken Ausschlag, welcher erst rasch, dann allmählich, abnimmt bis zu einem kleinen Endwert, und bei diesem Vorgang führt das System eine gedämpfte Schwingung aus.

Schaltet man nun weiter in Serie mit dem Galvanometer den Widerstand *R*, so sieht man, dass der Maximausschlag und die Grösse der Amplitude des Schwingungsvorgangs mit wachsendem Widerstande abnimmt, während das allmähliche Abnehmen bis zu dem Endwert auf fast gleiche Weise geschieht. Beim Abschalten ist weiter ein ähnlicher Prozess zu beobachten, nur mit dem umgekehrten Vorzeichen des Galvanometerausschlags.

Nun ergibt die Ausmessung des Photogramms, dass die Periode der Schwingung etwas langsamer ist als die Periode des Galvanometers. Wie ist es aber möglich, dass dieses schon bei unendlichem Aussenwiderstand aperiodisch zeigende Galvanometer Schwingungen ausführt?

Dieses ist nun, wie eine Diskussion der Gleichungen zeigt, der Fall, wenn an die Klemmen des Galvanometers eine Kapazität eingeschaltet wird, welche so wirkt, als ob das Trägheitsmoment des Systems eine Vergrösserung erfahren hätte. Dadurch ist die Bedingung für Aperiodizität nicht mehr erfüllt und das System schwingt.



Auch lässt sich nun der erste plötzliche Ausschlag einfach deuten als der ballistische Ausschlag infolge der Aufladung des Kondensators, während der allmähliche Zurückgang zu einem Endwert eine Folge des gewöhnlichen Polarisationsvorgangs ist.

Anstatt nun die Konstanten des Galvanometers zu bestimmen und dann durch Rechnung die Kapazität zu gewinnen, ist es einfacher, ein Ersatzschema herzustellen, bestehend aus einer Kapazität und einem daran parallel geschalteten Widerstande und durch Änderung der Grössen von Widerstand und Kapazität so gut wie möglich denselben Vorgang des Galvanometerausschlags, wie er bei der Photoelektrode auftritt, nachzuahmen. Um den Einfluss des Polarisationsvorgangs zu eliminieren, müssen wir den Polarisationsvorgang extrapolieren zu dem Zeitpunkt, wo die Spannung angelegt würde. Dafür nehmen wir an, dass die Abnahme bis zum Endwert ungefähr exponentiell geschieht und wir machen eine graphische Darstellung, wobei als Abszisse die Zeit und als Ordinate der Logarithmus der Differenzen zwischen Galvanometerausschlag und Endausschlag aufgetragen wird. Da über den Polarisationsvorgang noch der abklingende Schwingungsvorgang superponiert ist, müssen wir, um den Ausschlag ohne Schwingung zu bekommen, noch den Mittelwert von zwei aufeinander folgenden Extremen der Schwingung bilden. Aus der graphischen Darstellung entlehnen wir folgende Tabelle:

Tabelle 2.

Zur Zeit $t$	log. Galvanometerausschlag	0.55 — 0.55 $t$
4.25	0.32	0.316
5.25	0.26	0.261
6.25	0.20	0.206
9.25	0.04	0.042
15.75	— 0.30	— 0.316

Es besteht also wirklich ein fast linearer Zusammenhang zwischen den aufgetragenen Grössen und der Extrapolation auf den Zeitpunkt Null gibt daher den Anfangswert des Polarisationsstroms.

Nun wählen wir den Ersatzwiderstand so, dass der Strom durch den Widerstand beim Einschalten der Spannung diesem Anfangswerte gleich wird, und die Kapazität so, dass der Maximumausschlag bei der Photoelektrode, vermindert mit dem Anfangswert des Polarisationsstroms, dem ballistischen Ausschlage durch Aufladung der Kapazität gleich wird. Wir finden dann experimentell eine Kapazität von  $29 \mu$  Farad.



Es gibt nun noch eine Kontrolle, denn auch die Periode des Schwingungsvorgangs muss beim Ersatzschema dieselbe sein wie bei der Photoelektrode. Bringen wir diese Periode so gut wie möglich in Übereinstimmung, so ist eine Ersatzkapazität von etwa  $25 \mu$  Farad erforderlich. Die Kapazität der Photoelektrode war also ungefähr  $28 \mu$  Farad bei einer Oberfläche von nur  $5.7 \text{ mm}^2$ .

Diese Kapazität kann meines Erachtens nicht als die Kapazität einer Doppelschicht allein aufgefasst werden, denn in diesem Fall müsste die Dicke dieser Schicht selbst bei einer Dielektrizitätskonstante von 80 (Wasser) kleiner sein als der Radius eines Wasserstoffatoms. Vielmehr bin ich der Meinung, dass dieses in erster Instanz eine Polarisationskapazität ist, wobei bei der Aufladung nur die monomolekulare Gas-schicht an der Grenze der *CuO*-Elektrode ihre Oberflächenkonzentration ändert, bis wieder Gleichgewicht mit den Ionen in der Flüssigkeit besteht. Die Kapazität folgt dann als der Quotient der für diese Konzentration gebrauchten Ladungsüberführung (wobei die Ionen also durch die Doppelschicht geführt werden) und die angebrachte Spannungserhöhung. Dazu addiert sich dann noch die Kapazität der Doppelschicht selber.

Die absolute Strahlungsmessung mittels spezieller Thermosäule<sup>1)</sup>.

Die Methode, wonach bei meinen Versuchen der Absolutwert der Strahlungsintensität bestimmt wurde, beruht auf folgendem Gedanken. Wenn wir durch eine Thermosäule einen Strom  $i$  schicken, so wird durch diesen Strom erstens Joulewärme entwickelt, zweitens aber wegen des Peltiereffekts Wärme von der einen Reihe Lötstellen nach der anderen Reihe übergeführt. Benutzen wir nun solch eine Säule, deren eine Reihe Lötstellen durch Verbindung mit grossen Wärmekapazitäten auf konstanter Temperatur bleibt, so können wir den Strom  $i$  nach Richtung und Grösse so bestimmen, dass an der anderen Reihe Lötstellen der Peltiereffekt gerade den Einfluss von Strahlung und Joulewärme aufhebt. In diesem Fall ist die Thermokraft offenbar gleich Null. Nähere Betrachtungen zeigen nun, dass diese Kompensation im allgemeinen mit zwei Werten des Stromes  $i$  erreicht werden kann, denn die Thermokraft lässt sich schreiben als eine quadratische Gleichung in bezug auf  $i$ :

$$e = - A I i + B i^2 R + C J,$$

<sup>1)</sup> Diese Methode der absoluten Strahlungsmessung wurde von mir veröffentlicht auf dem „19de Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres“ zu Maastricht im April 1923 und beschrieben in den „Handelingen“ dieses Kongresses. Weil diese „Handelingen“ aber wenig zugänglich sind, wird hier nochmals kurz über diese Methode berichtet.



in welcher Formel  $Hi$  die durch den Peltiereffekt übergeführte Wärmemenge ist,  $i^2R$  die Joulewärme und  $J$  die absorbierte Strahlung, während  $A$ ,  $B$  und  $C$  Funktionen der Dimensionen und der Materialkonstanten der Thermosäule sind, welche ausserdem die Zeit enthalten und zwar derart, dass sie Null sind im Augenblicke, worin  $i$  und  $J$  anfangen zu wirken, um dann jedes zu einem konstanten Wert zu konvergieren. Wenn wir nun weiter die Thermosäule so konstruieren, dass Strahlung und Joulewärme auf gleiche Weise die Lötstellen beeinflussen, so wird  $B \equiv C$ , und wir finden, dass die absorbierte Strahlung  $J$  dem Produkt  $i_1 i_2 R$  gleich ist, wobei wir unter  $i_1$  und  $i_2$  die zwei Werte des Stromes verstehen, für welche die Thermokraft (im stationären Zustande) verschwindet.

Um nun die Werte  $i_1$  und  $i_2$  zu bestimmen, setzen wir die Thermosäule in einen der Zweige einer Wheatstonebrücke, bei der die Stromstärke in dem Zweige mittels einer variablen Spannung an der Brücke genau eingestellt werden kann. Wir bestimmen nun erst  $R$ . Dazu schliessen wir die Strahlung ab und regeln die Widerstände so ein, dass die Brücke stromlos bleibt im Moment, unmittelbar nach dem Anlegen der Spannung. Dieses ist leicht zu konstatieren, indem wir den Vergleichswiderstand erst etwas zu gross nehmen. Das Galvanometer schlägt dann erst nach einer Seite aus, kehrt dann um infolge des Einflusses des Peltiereffekts, um dann — wenn  $i$  genügend gross ist — durch den Einfluss der Joulewärme nochmals umzukehren. Der Vergleichswiderstand wird dann so abgeglichen, dass gerade der erste Umkehrpunkt verschwindet. Auf diese Weise lässt sich  $R$  bis auf  $\frac{1}{5}$  pro mille bestimmen. Nun wird die Strahlung wieder zugelassen und der Strom  $i$  durch Änderung der an der Brücke angelegten Spannung so reguliert, dass die Brücke wieder im Gleichgewicht ist. Dann ist aber gerade die Thermokraft gleich Null und wir haben den gesuchten Stromwert  $i_1$ , welcher sich aus der an die Brücke angelegten Spannung und den Widerständen unmittelbar berechnen lässt. Durch weiteres Regulieren der Spannung findet man auf gleiche Weise den Wert  $i_2$ , wonach die absorbierte Strahlung  $J = i_1 i_2 R$  berechnet werden kann.

Die entsprechend den oben genannten Anforderungen konstruierte Thermosäule war im wesentlichen gebaut wie die Moll'sche Säule. Bei dieser Säule ist das aufbauende Element ein dünner Blechstreifen, dessen eine Hälfte aus Konstantan, dessen andere Hälfte aus Manganin besteht, und das an zwei in einer Kupferplatte isoliert stehenden Kupferstäbchen gelötet ist (siehe Fig. 21). Das Blech wird angefertigt durch Auswalzen von mit Silber aneinander gelöteten Platten von Manganin und Kon-



stantan. Die Walzrichtung wird der Lötnaht parallel gewählt. Dadurch bleibt diese Lötnaht sehr schmal und von gleicher Dicke wie die beiden Metalle. Aus diesem Blech werden dann die Streifen für die Thermosäule geschnitten. Wird nun solch ein Streifen durch Strahlung gleichmässig getroffen, so erwärmt er sich derart, dass die Temperatur in der Mitte am meisten zunimmt, während die beiden an die Kupferstifte gelöteten Enden praktisch auf konstanter Temperatur bleiben wegen der grossen Wärmekapazität dieser Stifte und ihres grossen Leitvermögens, wodurch die Wärme nach der Kupferplatte abströmen kann. Durch die Temperaturdifferenz zwischen der Mitte und den Enden dieses Bändchens entsteht nun eine Thermokraft zwischen den beiden Kupferstiften, da ja Konstantan eine grosse Thermokraft gegen Kupfer besitzt, während Manganin fast keine solche aufweist. Man kann nun leicht eine Anzahl solcher Elemente in Serie schalten und so eine Säule bekommen.

Bei der absoluten Thermosäule war nun die grösste Sorgfalt darauf gelegt, dass alle Bändchen identisch waren, jedes Bändchen von gleichmässiger Dicke und alle Lötstellen genau in der Mitte zwischen den zugehörigen Kupferstiften gelegen.

Zur besseren Strahlungsabsorption war weiter die nach der Strahlung gekehrte Seite der Bändchen mit Russschwarz bedeckt. Diese Russschicht war mit besonderer Sorgfalt überaus gleichmässig dargestellt nach einer abgeänderten Art der kalten Berussungsmethode, wobei das in einer Ringflamme von Kampfer-Terpentin-Petroleumgemisch entstehende Russ unmittelbar durch Pressluft verdünnt und abgekühlt wurde, so dass keine Russflocken entstehen konnten. Diese Methode bietet darüber hinaus den Vorteil, genau die richtige Russmenge dosieren zu können. Eine genügend schwarze Schicht wird aber erst nach einigen Stunden der Berussung erreicht.

Durch diese verschiedenen Massnahmen wird mit grosser Annäherung erreicht, dass durch absorbierte Strahlung und durch eine energetisch äquivalente Menge Joulewärme dieselbe Thermokraft entsteht. Dazu trägt auch wesentlich der Umstand bei, dass Konstantan und Manganin sowohl thermisch als auch elektrisch fast dieselbe Leitfähigkeit besitzen, und dass weiter das äussere Wärmeleitvermögen der Bändchen klein

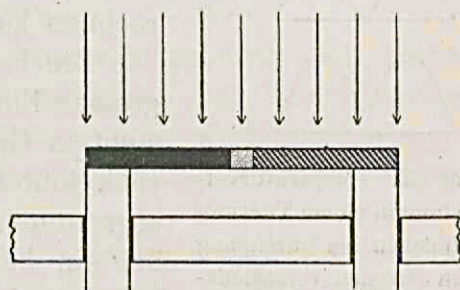


Fig. 21.

Schematische Darstellung eines Thermobändchens aus der absoluten Thermosäule.



ist gegen das innere Leitvermögen. Wie die Temperaturverteilung im Bändchen als Funktion der Stromstärke  $i$  während der Bestrahlung verläuft, zeigt Fig. 22.

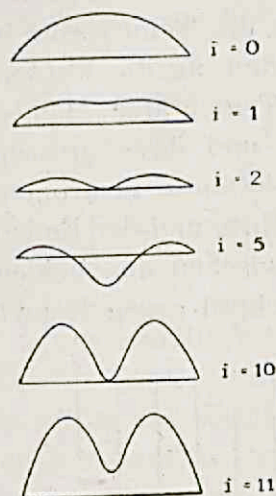


Fig. 22. Temperaturverteilung in einem Thermobändchen bei Durchgang von Strömen verschiedener Stärke und gleichzeitiger Bestrahlung.

Der Absorptionskoeffizient der Russchicht muss selbstverständlich noch für die verschiedenen Wellenlängen gemessen werden, was für das sichtbare Gebiet visuell gemacht worden ist durch Vergleichung mit dem Reflexionskoeffizienten frisch hergestellten Magnesiumoxyds.

Die wirksame Oberfläche der Säule ist weiter durch Ausmessung unter dem Mikroskop genau bestimmt worden, so dass man aus der absorbierten Strahlung auch die Strahlungsdichte berechnen kann.

Die beschriebene Methode bietet den Vorteil grosser Einfachheit, grosser Empfindlichkeit und steht in Genauigkeit meines Erachtens nicht zurück hinter dem absoluten Bolometer oder der sogenannten absoluten Thermosäulemethode, wobei ein besonderer, elektrisch geheizter Körper benutzt wird.

Ist ausserdem durch eine Absolutmessung einmal der Zusammenhang zwischen Thermokraft der Säule und auffallender Strahlungsenergie festgelegt, so sind weitere Absolutmessungen in einfacher Weise so vorzunehmen, dass nur mit einem Galvanometer die Thermokraft gemessen wird.

### Zusammenfassung.

Die vorliegende Abhandlung enthält im Anschluss an die Untersuchungen von Goldmann und Brodsky nähere experimentelle Ergebnisse und theoretische Betrachtungen über den Becquereleffekt von Cuprioxyd und Cuprooxyd.

1. Die Messmethode von Goldmann und Brodsky wird so abgeändert, dass eine schnellere Messung des Photoeffektes möglich ist.
2. Die Herstellung der empfindlichen Elektrode wird verbessert, indem reines  $CuO$  oder Gemische von  $CuO$  und  $Cu_2O$  in wohl definierten Schichten auf Platin aufgetragen werden.
3. Die photoelektrische Charakteristik wird in ihrer Wellenlängeabhängigkeit untersucht und es wird gezeigt, dass der Becquereleffekt von  $CuO$  nicht als einfacher Hallwachseffekt aufgefasst werden kann.



4. Es wird gefunden, dass die Photoeffekte von  $CuO$  und  $Cu_2O$  einander entgegengesetzt sind. Die photoelektrische Empfindlichkeit beider Effekte pro Einheit der auffallenden Strahlungsenergie wird gemessen.

5. Die Lichtabsorption von  $CuO$  wird untersucht und es wird eine absolute Thermosäule beschrieben, mit deren Hilfe die Quantenausbeute des Becquereffektes von  $CuO$  bestimmt wird.

6. Die photochemischen Umsetzungen werden untersucht und es wird gezeigt, dass ohne elektrischen Strom keine merkliche Zersetzung im Lichte stattfindet.

7. Die Anlaufkurven der Photoeffekte von  $CuO$  und  $Cu_2O$  werden mit Hilfe des sogenannten Torsionsaitengalvanometers gemessen und der Einfluss des elektrischen Widerstandes verfolgt.

8. Die Kapazität der Oberflächenschicht wird bestimmt und ihr Einfluss auf die Anlaufkurve wird diskutiert.

9. Verschiedene theoretische Deutungsmöglichkeiten der Effekte werden näher erörtert. Die Eigentümlichkeiten der Kristallstruktur scheinen eine wichtige Rolle zu spielen und es wird besonders auf die Stabilität des Gitters bei verschiedenen äusseren Sauerstoffkonzentrationen hingewiesen.

10. Mit Hilfe thermodynamischer Betrachtungen wird ein Potential bestimmt, oberhalb dessen kein  $CuO$ -Effekt mehr erwartet wird.

11. Gewisse Anomalien in der photoelektrischen Charakteristik werden theoretisch behandelt.







## STELLINGEN.

---

### I.

Het is onjuist, de diëlektrische konstante van stoffen, waarbij de polarisatie met dissipatie van elektrische energie gepaard gaat, op de gebruikelijke wijze te bepalen uit de impedantie en den phasehoek van een condensator.

### II.

Aan het invoeren van het begrip „Wattgevoelighed bij aperiodiciteit” in de galvanometrie zijn verschillende voordeelen verbonden.



### III.

Bij fysisch-economische problemen, waarbij men zoekt naar die oplossing van het probleem, waaraan de kleinst mogelijke kosten verbonden zijn, is het onvoldoende, alleen die oplossingen te beschouwen, waarbij de kostenfunctie minima bezit.

### IV.

Het verdient aanbeveling, de demping van seismografen uit te voeren volgens het principe der eigen demping.

(F. A. Vening Meinesz, Hand. XXste Ned. Nat. en Geneesk. Congres.)

### V.

Bij de verklaring van de elektrische capaciteit van een elektrode t.o.v. de haar omringende vloeistof schijnt de adsorptie van ionen aan het kristalrooster een fundamenteele rol te spelen.

### VI.

In verband met de vraag naar de structuur van het melkwegstelsel en naar de hoeveelheid daarin aanwezige donkere massa ware het zeer gewenscht, de spectra der zwakke sterren in de galactische zone op systematische lijnverschuiving te onderzoeken.



## VII.

Bij het verwerken van grafisch gegeven meetresultaten kan men met voordeel de functies, met behulp waarvan men deze gegevens wiskundig wil voorstellen, zoo kiezen, dat de verschillende karakteristieke eigenschappen der grafiek zooveel mogelijk afzonderlijk tot uiting komen in de konstanten dezer functies.

## VIII.

De proeven over de hoorbaarheid van zeer hooge tonen, uitgevoerd met zuiver sinusoidale trillingen, pleiten voor de aanwezigheid van afzonderlijke resonatoren in het gehoororgaan.



















