

Die Gesetzmässigkeiten des lichtelektrolytischen Effektes (Becquereleffektes) an Wismutoxydelektroden.

EINLEITUNG.

Als Becquereleffekt bezeichnet man die Änderung, welche die Potentialdifferenz einer Elektrode gegen eine Lösung durch Belichtung der Elektrode oder der Lösung erfährt. Es ist also ein lichtelektrolytischer Effekt. Elektroden, die bei Bestrahlung diesen Effekt zeigen, also lichtempfindlich sind, sind meist oxydierte Metallelektroden oder solche mit einem Überzug von Metallsalzen (z. B. *Ag Br*, *Ag J*, *Ag Cl*). Sie tauchen dabei in Elektrolytlösungen ein. Die im Licht beobachtete Potentialänderung der Elektroden ist bezüglich ihrer Größe und Richtung abhängig von der Natur der Elektroden, in geringerem Maße von der des Elektrolyten. Am stärksten ist sie bei Kupferoxydelektroden gefunden worden. Die Potentialänderung erreicht hier bis zu 0,5 Volt bei einer intensiven Belichtung und ist positiv, d. h. bei der Belichtung erhöht sich das Potential der Kupferoxydelektrode. Sie wird beim Stromschluß gegen eine gleiche aber unbelichtete Elektrode zur Kathode, gibt also negative Ladungen an die Lösung ab, bezw. nimmt positive Ladungen aus der Lösung auf und wird dementsprechend reduziert. An Kupferoxydelektroden wurde der Effekt am eingehendsten untersucht¹⁾.

Es sind verschiedene Theorien zur Erklärung des Effektes aufgestellt worden, aber keiner von ihnen ist eine befriedigende Deutung gelungen. Es sind hauptsächlich zweierlei Arten von diesen Theorien²⁾:

¹⁾ Gouy u. H. Rigollot, *Comptes Rendus* Bd. 106 (1888) S. 1470
Goldmann u. Brodsky: *Ann. d. Phys.* Bd. 44 H. 14 S. 849—900
Van Dijk: *Zeitschr. f. phys. Chemie* Bd. 120 (1926) S. 282.

²⁾ Ein ausführlicher geschichtlicher Überblick über die Arbeiten auf diesem Gebiete findet sich bei Swensson: *Archiv för Kemi Mineralogi o. Geologi* Upsala. Bd. 7 1919 Nr. 19.

1) Chemische, die eine photochemische Änderung der Elektrodenoberfläche bezw. der Lösung annehmen und so die Potentialänderung zu deuten versuchen. Becquerel¹⁾, Luggin²⁾, später Baur³⁾, Trümpler⁴⁾, Wildermann⁵⁾, van Dijk⁶⁾, Lifschitz u. Houghoudt⁷⁾, haben versucht, auf diese Weise zu einer Deutung des Effektes zu kommen.

2) Physikalische, die eine physikalische Einwirkung des Lichtes (z. B. Elektronenauslösung, wie bei dem lichtelektrischen Effekt) als Primäreffekt annehmen. Erklärungsversuche von diesem Standpunkt aus wurden z. B. von Scholl⁸⁾, Samsonow⁹⁾, Goldmann¹⁰⁾ unternommen.

Die älteren Arbeiten über den Becquereleffekt tragen einen mehr qualitativen Charakter. So wurde der Effekt für verschiedene Elektroden und Lösungen der Intensität und Richtung nach untersucht. Auch wurde die Richtung, bezw. Größe des Effektes für verschiedene Farben festgestellt. In den Arbeiten findet man dagegen nur wenige Angaben über Strahlungsintensität und spektrale Strahlungsverteilung der benutzten Lichtquellen sowie Absorption der lichtempfindlichen Elektroden bezw. Lösungen. Meist wurde auch mit unzerlegtem Licht gearbeitet.

Becquereleffekt an Wismutoxydelektroden.

Um zu prüfen, wie weit die am Kupferoxyd gewonnenen Gesetzmäßigkeiten allgemeiner Natur sind, d. h. an anderen Metalloxyden wiedergefunden werden, hat Emmi Deneke¹¹⁾ eine große Reihe von Metalloxyden auf ihre Lichtempfindlichkeit untersucht. Sie fand die meisten Metalloxyde unempfindlich oder nahezu unempfindlich, entdeckte aber am Wismuttetroxyd (BiO_2) die bisher nicht bekannte Fähigkeit, einen lichtelektrolytischen Effekt (Becquereleffekt) zu geben, dessen Größenordnung dem am Kupferoxyd be-

¹⁾ Becquerel, Compt. rend. T. IX, 561, 1839, Bibl. univers. Ser. III, T. XXIII, 345.

²⁾ Luggin Zeitschr. f. phys. Chem. B. 23 (1897) H. 4. S. 577/635.

³⁾ Baur Helv. Chim. Acta 1, S. 186.

⁴⁾ Trümpler Zeitschr. f. phys. Chem. B. 90 (1915), S. 385.

⁵⁾ Wildermann, Z. f. phys. Chem. 52 208 (1905); 59 553, 703 (1907); 60 70 (1907).

⁶⁾ Van Dijk Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 120 (1926), S. 282.

⁷⁾ Lifschitz u. Houghoudt Z. f. phys. Chem. Bd. 128 (1927), S. 87—109.

⁸⁾ Scholl Ann. d. phys. 16, 193 (1905); 16 417 (1905).

⁹⁾ Samsonow, Z. f. wiss. Photogr. Bd. 11 (1912) H. 2 S. 23.

¹⁰⁾ Goldmann u. Brodsky: Ann. d. Phys. Bd. 44 H. 14 S. 849—900

¹¹⁾ Emmi Deneke: Über den Becquereleffekt an Wismutoxydelektroden. Inaug. Diss. Göttingen 1923.

kannten nahekammt. Die von E. Deneke beschriebenen Erscheinungen erwiesen sich bei der Nachprüfung als gut reproduzierbar. Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, unsere Kenntnisse über den Becquereleffekt durch nähere Untersuchung und Deutung der Vorgänge an belichteten Wismutoxydelektroden zu erweitern.

Die bei der Untersuchung des Effektes gebrauchten lichtempfindlichen Elektroden waren meist (wenn nichts anderes angeführt ist) Platinelektroden mit einer darauf niedergeschlagenen Schicht eines oder mehrerer Wismutoxyde. Ihre Herstellung, also Abscheidung der Wismutoxyde, geschah bei allen diesen Versuchen auf elektrolytischem Wege. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von 5 gr Wismutnitrat ($Bi(NO_3)_3$) in 100 ccm Wasser gebraucht. Der bei der Auflösung von Wismutnitrat ausfallende Niederschlag von basischen Salzen wurde abfiltriert und die Temperatur des Bades bei der Elektrolyse auf etwa 60° bis 70° gehalten. An der Anode setzte sich nach einigen Minuten ein dünner goldgelber Überzug ab, der nach der von Nicolescu¹⁾ ausgeführten Analyse aus Wismuttetroxyd (BiO_2) besteht. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß außer BiO_2 sich hier noch andere Wismutoxyde, besonders Bi_2O_3 abscheiden. Es sind Verbindungen von Wismut mit Sauerstoff von BiO bis Bi_2O_7 bekannt. Die lichtempfindliche Schicht bestand also aus BiO_2 und zu einem Teil auch aus anderen Wismutoxyden. Außerdem war bei der Elektrolyse an der Anode eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung wahrzunehmen, es löste sich ein Teil des Sauerstoffs in der Schicht der Wismutoxyde und es ist anzunehmen, auch in dem tiefer liegenden Platin²⁾. Die Stromdichte an der Anode betrug etwa $0,03 \text{ Amp/cm}^2$ und es wurde 20–60 Minuten mit einer 4-Volt-Akkumulatorenbatterie mit vorgeschaltetem Widerstand elektrolysiert. An der Kathode setzte sich in schwammiger Form Wismutmetall ab. Die mit der Wismutoxydschicht überzogene Anode wurde nach der Elektrolyse abgespült, und als lichtempfindliche Elektrode bei den Untersuchungen angewendet. Die Größe dieser Elektroden betrug immer $1 \times 0,8 \text{ cm}$.

Die Untersuchung des Becquereleffektes kann nach zwei Methoden geschehen: Entweder untersucht man die Änderung des

1) Cr. Nicolescu: Diss. Techn. Hochsch. Charlottenburg 1911.

2) Die lichtempfindlichen Elektroden, die in dieser Arbeit benutzt werden, also mit BiO_2 bzw. noch anderen Wismutoxyden überzogene Platinelektroden werden hier kurz als Wismutoxydelektroden bezeichnet. In demselben Sinne wird hier auch die Bezeichnung Wismutoxydschicht gebraucht.

Elektrodenpotentials durch die Belichtung oder man mißt die durch Belichtung der empfindlichen Elektrode verursachte Änderung der Stromstärke. Beide Erscheinungen kamen voneinander getrennt zur Untersuchung. Es wurden zunächst die durch das Licht verursachten Potentialänderungen der Elektrode untersucht bei offenem Stromkreis, wobei also der Polarisationsstrom immer gleich Null war (Potentialmessungen). Darauf wurden Strommessungen gemacht, also die durch das Licht verursachten Änderungen des Polarisationsstromes der Elektrode bei konstant gehaltenen Potentialen beobachtet.

Potentialmessungen.

Zunächst wurden die Potentialänderungen, die bei der Belichtung der Elektrode entstehen, untersucht. Die lichtempfindliche, mit Wismutoxyd überzogene Elektrode (L. E. in Fig. 1.) wurde in eine Belichtungsküvette aus Glas eingehängt. Diese war mit $0,1 \text{ } n \text{ } K \text{ } NO_3$ -Lösung gefüllt (desgl. bei späteren Versuchen) und durch einen Heber mit einem Zwischengefäß verbunden, das eine konzentrierte Lösung von Kaliumnitrat enthielt. Das Zwischengefäß war mit einem dritten Gefäß verbunden, welches eine $0,1 \text{ } n$ Kalomelnormalelektrode (K. E.) enthielt. Diese drei Gefäße befanden sich in einem lichtdichten Kasten (K) und durch eine verschließbare Öffnung konnte die lichtempfindliche Elektrode belichtet werden. Mit Hilfe einer Meßbrücke (M) und eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument (N) wurde das jeweilige Potential der zu untersuchenden Elektrode mit dem der Kalomelektrode verglichen. Es wurde angenommen, daß die $0,1 \text{ } n$ Kalomelektrode ein konstantes Potential von $0,611$ Volt gegenüber der Lösung hat ($0,344$ Volt in bezug auf $1 \text{ } n$ Wasserstoffelektrode); alle Potentiale, die hier angegeben werden, sind in bezug auf die Lösung berechnet. An die Meßbrücke war ein Akkumulator (A) angeschlossen, dessen Spannung gegen ein Weston-Normalelement kontrolliert wurde.

Belichtet wurde mit einer Pintsch-Hela Lampe von 300 Watt in 20 cm Abstand. Zwischen die Lampe und die Belichtungsküvette wurde noch eine Küvette mit Alaunlösung gestellt zwecks Ablendung der Wärmestrahlen, deren Wirkung evtl. einen Thermoeffekt hervorrufen konnte.

Das Potential der Elektrode, wenn sie unbelichtet war, das sogen. Dunkelpotential, war bei frischen Elektroden (gleich nach ihrer Herstellung) relativ hoch, sank aber mit der Zeit fortwährend,

anfangs schnell, dann immer langsamer, wie das in der „Dunkelkurve“ auf Fig. 2. dargestellt ist. Der Abfall erklärt sich daraus, daß während der Elektrolyse neben Bi_2O_3 überwiegend BiO_2 gebildet wird, in welches noch Sauerstoff mit dem dem hohen Potential entsprechenden Druck eingepresst wird. Nach Stromöffnung entweicht dieser Sauerstoff und das BiO_2 geht — vermutlich unter Mitwirkung des Lokalelements $BiO_2 | \text{Lösung} | Pt$ mit Entladung weiteren Sauerstoffs an der Platinunterlage — in das niedere Oxyd Bi_2O_3 über. Daraus, daß das Potential nicht sprunghaft von einem Wert zu dem anderen übergeht, sondern kontinuierlich, muß man schließen, daß die beiden Oxyde, das höhere und das niedrigere, ineinander vollständig löslich sind. Sie bilden eine homogene Lösung, die je nach dem Mengenverhältnis der beiden Oxyde ein höheres oder tieferes Potential aufweist. Die Konzentration des höheren Oxydes an der Oberfläche der Schicht wird immer kleiner und darum sinkt das Potential kontinuierlich zu den tieferen Werten.

Bei den Messungen wurde zunächst das Dunkelpotential der Elektrode beobachtet, dann wurde sie belichtet und die dadurch verursachte Potentialänderung verfolgt. In einigen Minuten stellte sich ein Potential der belichteten Elektrode — das „Lichtpotential“ — ein. Darauf wurde wieder abgedunkelt, und das Potential näherte sich anfangs schneller, dann immer langsamer dem Dunkelpotential. Die Elektrode blieb also die ganze Zeit unbelichtet und wurde nur in den kurzen Zeiträumen während der Messungen des Lichtpotentials dem Lichte ausgesetzt.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß bei frisch hergestellten Elektroden, die ein hohes positives Dunkelpotential aufwiesen, dieses bei der Belichtung sank; das Lichtpotential lag also tiefer, als das

Tabelle 1.

Zeit n. d. Herst. Stunden	Dunkelpot. in Volt	Lichtpot. in Volt	Änder. d. Pot. (Potentialeff.)
1	1,548	1,522	— 0,026
2	1,514	1,490	— 0,024
3	1,494	1,474	— 0,020
4	1,480	1,466	— 0,014
5	1,470	1,466	— 0,004
9	1,447	1,465	+ 0,018
20	1,415	1,463	+ 0,048
120	1,325	1,463	+ 0,138

Dunkelpotential. Es war hier ein potentialerniedrigender Effekt des Lichtes vorhanden. Der Unterschied zwischen Dunkel- und Lichtpotential wurde mit der Zeit immer kleiner und verschwand in einigen Stunden, nachdem inzwischen das Dunkelpotential um einen bedeutenden Betrag gesunken war. Das Licht- und Dunkelpotential waren in diesem Zeitpunkt identisch und die Elektrode war lichtunempfindlich. Es wurde dann noch weiter ein Absinken des Dunkelpotentials beobachtet, während das Lichtpotential nunmehr höhere Werte als das Dunkelpotential annahm. Der Lichteffect änderte hier seine Richtung, wurde potentialerhöhend, und mit fortschreitender Zeit immer größer. Den zeitlichen Verlauf des Dunkel- und Lichtpotentials gibt die Dunkel- und Lichtkurve auf Fig. 2. und die Tabelle 1. an.¹⁾ Die Lichtkurve verläuft also anfangs unterhalb, dann oberhalb der Dunkelkurve. Die Größe des Effectes ist durch den Abstand der beiden Kurven gegeben. Fig. 3. stellt den Potentialverlauf während einer Belichtungsmessung dar, d. h. den Übergang vom Dunkel- zum Lichtpotential beim Belichten und darauf den Rückgang nach dem Abdunkeln. Fig. 3a stellt den Verlauf bei einem potentialerniedrigenden — und Fig. 3b bei einem potentialerhöhenden Effect dar.

Diese Erscheinungen kann man deuten, wenn man annimmt, daß die lichtempfindliche Schicht der Elektrode aus einem homogenen Gemisch von zwei verschiedenen Wismutoxyden — etwa aus BiO_2 und Bi_2O_3 — besteht und das Licht auf das höhere Oxyd — in diesem Falle BiO_2 — reduzierend wirkt. Das Potential der Elektrode ist von dem Mengenverhältnis der beiden Oxyde abhängig. Bei frischen Elektroden, wenn ihre Oberfläche noch viel von dem höheren Oxyd enthält, ist das Potential hoch, im Gebrauch wird es erniedrigt. Zunächst bei frischen Elektroden, also bei hohen Potentialen, wird im Licht die äusserste Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht reduziert, da sie noch dieses hohe Oxyd enthält. Das Potential der Elektrode ist durch den Sauerstoffdruck in der äusseren Oberfläche bestimmt und darum sinkt es auch, wenn die Oberfläche durch das Licht reduziert wird. Das Lichtpotential liegt hier tiefer, als das Dunkelpotential und der Effect ist potentialerniedrigend. Nach der Abstellung der Belichtung wird die Oberfläche durch den von innen nachgelieferten Sauerstoff wieder oxydiert

¹⁾ Es sei bemerkt, daß der in dem dargestellten Beispiel horizontale Verlauf der Lichtkurve relativ selten vorkommt. Er hängt von der Steilheit des Absinkens der Dunkelkurve ab. In den meisten Fällen sank auch das Lichtpotential mit der Zeit.

und es stellt sich das Dunkelpotential wieder her. Bei Elektroden, deren Herstellungszeit zurückliegt, ist die Reduktion der Oberfläche weiter fortgeschritten. Das Licht wirkt dann reduzierend auf die tiefer liegenden Schichten der Elektrode, welche noch das hohe Oxyd enthalten. Dadurch wird Sauerstoff frei, diffundiert an die Oberfläche und oxydiert sie. Es kommt so der potentialerhöhende Effekt zustande; das Potential steigt bei der Belichtung. Nach der Abdunkelung stellt sich wieder der alte Zustand durch die Abgabe des Sauerstoffs aus der Oberfläche her durch Wirkung des oben erwähnten Lokalelementes: Oberflächenschicht — Platin, und das Potential der Elektrode strebt dem Dunkelpotential zu.

Die hier beschriebenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den von E. Deneke erhaltenen. Von Frl. Deneke wurde noch die Abhängigkeit des Effektes von der Art des Elektrolyten und von der Konzentration untersucht. Als Elektrolyt wurden die 0,1 *n* Lösungen von KNO_3 , K_2SO_4 , KCl , KBr , KJ , $NaCl$, und $NaOH$ genommen. Der Effekt erwies sich dem Verlauf nach als vom Elektrolyten wie auch von der Konzentration im wesentlichen unabhängig. Um auch den Einfluß des Lösungsmittels zu prüfen, wurde statt Wasser abs. Alkohol als Lösungsmittel (von KNO_3) genommen. Der Effekt blieb aber vollkommen analog.

Ein merklicher Temperaturkoeffizient des Effektes wurde nicht gefunden.

Ferner hat E. Deneke die Lichtstärke variiert und es ergab sich, daß mit wachsender Lichtstärke sowohl der positive, wie auch der negative Effekt wächst. Es wurde auch die verschieden starke Wirkung des Lichtes von verschiedener Wellenlänge nachgewiesen. Die kürzeren Wellenlängen haben sich als die wirksameren herausgestellt.

Weitere Untersuchungen an Wismutoxydelektroden.

Untersuchungen, die im theoretischen Teil mitgeteilt werden, führten zu der Auffassung, daß für die Schnelligkeit des Absinkens der Elektrode von dem hohen Anfangspotential ein Lokalelement bestimmend sei, dessen eine Elektrode aus BiO_2 gebildet ist bzw. aus einem Gemisch der ineinander löslichen eine einzige Phase darstellenden Oxyde BiO_2 und Bi_2O_3 , und dessen andere Elektrode aus Trägermetall besteht, auf dem die Oxyde niedergeschlagen sind. Das Lokalelement würde in der Weise arbeiten, daß das Oxyd reduziert und Sauerstoff an dem Metall der Unterlage

entwickelt wird. Die Stromlieferung des Lokalelementes wird also begünstigt, wenn die Sauerstoffentwicklung am Trägermetall erleichtert, d. h. die Überspannung des Sauerstoffs verringert wird.

Eine untere Grenze dafür ist dadurch gegeben, daß die zur Herstellung der wirksamen Elektrode erforderliche elektrolytische Abscheidung des BiO_2 nur auf solchen Metallen möglich ist, bei denen die Überspannung des Sauerstoffs höher ist als die Entladungsspannung des BiO_2 , da ja sonst bei der Elektrolyse nur Sauerstoff entwickelt, aber kein BiO_2 , abgeschieden würde.

Solches geschieht z. B. wenn man platinirtes Platin statt des blanken als Anode in einer Wismutnitratlösung anwendet. Unter sonst gleich gehaltenen Bedingungen entwickelt sich am platinirten Platin nur Sauerstoff und es gelingt nicht BiO_2 daran abzuschneiden.

Es wurden auch die Versuche mit verschiedenen anderen Metallen, die als Träger für die lichtempfindliche Wismutoxydschicht dienen, angestellt.

Bei der auf der Iridiumelektrode niedergeschlagenen Wismutoxydschicht zeigt sich ein ebensolcher Effekt wie bei einer Platinunterlage. Auf Iridium war aber, wie man aus Fig. 4 sieht, der Abfall der Dunkelkurve viel stärker, als bei Platin. Die Umkehr des Effektes von der potentialerniedrigenden in die potentialerhöhende Richtung setzte hier schon in etwa 40 Minuten ein (bei Platinunterlage etwa in 6 Stunden) und der potentialerhöhende Effekt erreichte nachher relativ hohe Werte.

Bei der in Wismutnitratlösung anodisch polarisierten Gold-elektrode war der Effekt sehr klein, sodaß man ihn mit den gebrauchten Meßinstrumenten kaum nachweisen konnte (etwa 0,001 Volt). Es war stets ein potentialerniedrigender Effekt zu beobachten, so daß das Lichtpotential dauernd unterhalb des Dunkelpotentials verlief. Auf dem Diagramm (Fig. 5 oberes Kurvenpaar) fallen die beiden Kurven: Licht- und Dunkelkurve für Gold beinahe zusammen. Man muß annehmen, daß bei anodischer Polarisation in Wismutnitratlösung sich auf dem Gold keine Wismutoxyde niederschlagen, sondern Goldoxyd sich bildet. Die Elektrode sah grau aus. Es wurde eine Goldelektrode in verdünnter Schwefelsäure elektrolytisch oxydiert und sie sah ebenso aus und verhielt sich so bei der Belichtung. Es ist also anzunehmen, daß in beiden Fällen ein lichtempfindliches Goldoxyd vorliegt. Die Lichtempfindlichkeit des Goldoxydes ist von Bose und Kochan¹⁾ gefunden und die hier gewonnenen Ergebnisse

¹⁾ E. Bose u. H. Kochan: Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 38 (1901) S. 28.

über ihre Lichtempfindlichkeit stehen mit denen von Bose und Kochan im Einklang.

Palladiumelektroden, in Wismutnitratlösung anodisch polarisiert, zeigten bei der Belichtung, wenn sie frisch waren, einen schwachen potentialerniedrigenden Effekt. Er ging mit der Zeit immer mehr zurück. Schließlich wurde er so klein, daß man ihn kaum nachweisen konnte (Fig. 5 untere Kurve). Licht- und Dunkelkurve fallen, wie bei Gold, fast zusammen. Man bemerkte dann nur kleine Unregelmäßigkeiten (Schwankungen) im Gange des Potentials bei dem Belichten, sodaß man sogar nicht erkennen konnte, ob der Effekt in die eine oder andere Richtung ging. Ob sich Spuren von Wismutoxyden auf Palladium niederschlugen, ist sehr zweifelhaft. Vermutlich bildete sich dabei nur Palladiumoxyd, wie bei Gold, denn eine vorher in Schwefelsäure oxydierte Palladiumelektrode verhielt sich ebenso, wie die in Wismutnitratlösung oxydierte.

Bei Versuchen mit Gold und Palladium handelt es sich wahrscheinlich um die Lichtempfindlichkeit des Gold- bzw. Palladiumoxydes, das Licht hat eine reduzierende Wirkung auf Gold- und Palladiumoxyd. Es bewirkt schnellere Abgabe des Sauerstoffs aus der Elektrode. Bei frischen Elektroden wird der von der Oberfläche abgegebene Sauerstoff von innen nachgeliefert und darum kehrt das Potential nach der Belichtung auf den ursprünglichen Wert zurück. Bei länger benutzten Elektroden, wo schon wenig Sauerstoff und wenig Oxyd vorhanden ist, kehrt das Potential nach der Belichtung nicht ganz zu dem alten Wert (Dunkelpotential) zurück, da nicht genügend Sauerstoff nachgeliefert werden kann. Bei den Elektroden, die vorher einige Stunden im Exsikkator im Wasserstrahlvakuum gestanden, und darum viel Sauerstoff verloren hatten, war der Effekt sehr klein.

Es wurde auch versucht, auf vielen anderen Metallen die Wismutoxydschicht elektrolytisch abzuscheiden und die Lichtempfindlichkeit nachzuweisen, es ist aber nicht gelungen. Dazu haben verschiedene Ursachen beigetragen: Bei manchen Metallen läßt sich nicht durch die anodische Polarisation in Wismutnitratlösung Wismutoxyd abscheiden. Es bildet sich nämlich auf der Anode nur Sauerstoff und kein Wismutoxyd. Die anderen Metalle, die relativ unedel sind, lösen sich bei der Elektrolyse auf ohne Abscheidung von Wismutoxyden. So löste sich bei der Elektrolyse Nickel, Aluminium und Kupfer auf. Das wurde durch Gewichtsabnahme der Elektroden und außerdem durch entsprechende Reagenzien nach-

gewiesen. Bei Nickel- und Kupferoxydelektroden konnte man nachher auch die charakteristische Verfärbung des Elektrolyten sehen. Eisenelektroden blieben zwar bei der Elektrolyse blank, dann aber, als man sie in die Küvette mit Kaliumnitratlösung eintauchte, um die Messungen vorzunehmen, bedeckten sie sich in einigen Stunden mit einer Oxydschicht und auch der Elektrolyt färbte sich braun.

Trotzdem wurde versucht, bei angewandten Nickel-, Aluminium-, Kupfer- und Eisenelektroden eine Lichtempfindlichkeit nachzuweisen, die etwa von evtl. abgeschiedenen kleinen Mengen von Wismutoxyd herrühren könnte. Bei keinem von diesen Metallen ist das gelungen.

Bei manchen anderen Elektroden haftete der Wismutoxydüberzug nicht fest: er schlug sich schuppenförmig nieder und blätterte bald ab. So war es bei der Bleielektrode, elektrolytisch oxydierten (formierten) Bleielektrode und bei der Kohlenelektrode. Auch bei diesen Elektroden wurde keinerlei Lichtempfindlichkeit gefunden.

Eine Tantalelektrode bedeckte sich bei der Elektrolyse mit einer Tantaloxydschicht, die so zusammenhängend und fest war, daß sie sehr bald den Stromdurchgang abspernte. Die Abscheidung von Wismutoxyden war in diesem Falle undenkbar.

Aus den Versuchen mit Platin und Iridium geht hervor, daß das Metall, welches als Unterlage für die lichtempfindliche Schicht von Wismutoxyden dient, einen Einfluß auf das Dunkel- und auch Lichtpotential der Elektrode ausübt. Bei Iridium sinkt das Dunkelpotential mit der Zeit schneller als bei Platin. Iridium hat eine kleinere Überspannung für Sauerstoff als Platin. An einer Iridiumelektrode entweicht daher der Sauerstoff leichter gasförmig. Deswegen wird auch bei Iridium schneller das Potential erreicht, (ungefähr 1,5 Volt) bei dem die Umkehr des Effektes von der einen in die andere (von der potentialerniedrigenden in die potentialerhöhende) Richtung erfolgt. Bei Iridium kommt die Umkehr des Effektes in etwa 40 Minuten nach der Herstellung der Elektrode, bei Platin erst nach 6 Stunden.

Potentialmessungen mit der Hilfselektrode.

Bei den beschriebenen Versuchen, in denen Dunkel- und Lichtkurven aufgenommen wurden, hatte man es nicht in der Hand das Dunkelpotential der Elektrode beliebig zu ändern. Es änderte

sich vielmehr von selbst, indem die Elektrode den Sauerstoff abgab. Um das Potential in bestimmten Grenzen variieren zu können, wurde in den Belichtungstrog noch eine Platinelektrode — die Hilfelektrode — hereingebracht. Durch diese und die lichtempfindliche Elektrode konnte man einen regulierbaren Strom durchleiten und so die lichtempfindliche Elektrode auf ein beliebiges Potential bringen. Dann wurde der polarisierende Strom unterbrochen und die Belichtungsversuche vorgenommen. Allerdings blieb das Potential nach dem Ausschalten des Polarisationsstromes nicht konstant, vielmehr ging die Polarisation etwas zurück und es mußte mit den Messungen gewartet werden, bis die Änderung des Potentials nur noch langsam erfolgte. Darum konnte man auf diese Weise das Potential, bei dem man messen konnte, nur in gewissen Grenzen variieren.

Als lichtempfindliche Elektrode wurde bei diesen Versuchen eine mit Wismutoxydschicht belegte Platinelektrode einige Zeit nach ihrer Herstellung verwendet, so daß ihr Dunkelpotential schon ziemlich niedrig war. Sie wurde zunächst durch kurzes Polarisieren im verdunkelten Belichtungstrog auf ein hohes Potential gebracht, darauf der polarisierende Strom abgeschaltet. Das Potential ging zurück und dabei wurden die Belichtungsversuche vorgenommen. Nachher wurde die Elektrode auf ein immer tieferes Anfangspotential polarisiert (Fig. 6) und so die Belichtungsmessungen bei den verschiedenen Potentialen, die man auf diese Weise erreichen konnte, durchgeführt.

Tabelle 2.

Zeit	Potent.	Behandlung	Zeit	Potent.	Behandlung
15 Min.	1,387	nicht pol.	71 Min.	1,350	Belicht.
16 "	1,892	polaris.	75 "	1,361	"
20 "	1,940	"	76 "	1,345	Abgedunk.
21 "	1,798	nicht pol.	80 "	1,327	"
40 "	1,466	" "	81 "	0,918	Polaris.
41 "	1,478	belichtet	85 "	0,783	"
45 "	1,478	"	86 "	0,939	nicht. pol.
46 "	1,444	abgedunk.	95 "	1,127	" "
50 "	1,413	"	96 "	1,228	belichtet
60 "	1,377	"	100 "	1,303	"
65 "	1,195	polaris.	101 "	1,278	abgedunk.
70 "	1,298	nicht pol.	105 "	1,248	"

Der Potentialgang während einer solchen Versuchsreihe ist in der Tabelle 2 und graphisch auf Fig. 6 dargestellt. Die Größe des Lichteffektes ist jedesmal mit einem Doppelpfeil eingezeichnet.

Diese Versuche ergaben, ebenso wie die früheren, daß die Größe des Effektes in der Hauptsache vom Potential der Elektrode abhängig ist und zwar in der Weise, daß mit sinkendem Potential der potentialerhöhende Effekt größer wurde. Messungen bei den höheren Potentialen waren nach dieser Methode nicht ausführbar, da das spontane, im Dunkeln erfolgende Absinken zu tieferen Potentialen zu rasch geschieht. Deshalb war es nicht möglich, so den potentialerniedrigenden Effekt des Lichtes, der wie wir früher gesehen haben, nur bei hohem Potential eintritt, wiederzugeben. Dagegen tritt für den potentialerhöhenden Effekt des Lichtes sehr deutlich hervor, daß dieser Effekt umso größer ist, je tiefer das Elektrodenpotential liegt, bei dem die Belichtung erfolgt.

Strommessungen.

Bei den folgenden Versuchen wurden bei konstant gehaltenem Potential die Stromänderungen, die durch das Licht an den Elektroden verursacht werden, untersucht. Die lichtempfindliche Elektrode wurde auf ein bestimmtes Potential polarisiert und während dessen belichtet; zugleich wurde die dadurch verursachte Änderung des polarisierenden Stromes (der Stromeffekt) beobachtet. Indem das Potential konstant gehalten wurde, wurde also der Potentialeffekt unterdrückt, um so einen reinen Stromeffekt zu bekommen. Die Elektrode wurde demnach dauernd — auch während der Belichtung — polarisiert, und dadurch konnte man viel höhere und tiefere Potentiale als bei den Potentialmessungen, erreichen. Der Stromeffekt wurde bei verschiedenen Potentialen der Elektrode gemessen und nachher in Abhängigkeit vom Potential aufgetragen. Ähnliche Versuche über den Becquereleffekt wurden an Kupferoxydelektroden von Goldmann und Brodsky (loc. cit.) und in der letzten Zeit auch von van Dijk¹⁾ ausgeführt.

Die Versuchsanordnung ist auf Fig. 7 dargestellt. Die Hilfselektrode (H. E.) befand sich in einem besonderen Gefäß, das durch einen Heber mit der Belichtungsküvette verbunden und ebenso wie diese mit 0,1 *n* Kaliumnitratlösung gefüllt war. Durch die Hilfselektrode und lichtempfindliche Elektrode (L. E.) wurde ein polari-

¹⁾ W. J. D. van Dijk, Z. f. phys. Chem. Bd. 120 (1926) S. 282.

sierender Strom geschickt. Die Polarisationsspannung konnte an der Meßbrücke (M_1) beliebig gewählt werden. Der polarisierende Strom wurde mit einem Edelman-Spulingalvanometer (I_1) mit Spiegel und Skala gemessen. Die Empfindlichkeit des Instrumentes betrug etwa $2,8 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro 1 mm der Skala bei 120 cm Skalenentfernung. Diese Empfindlichkeit konnte um ein Vielfaches verringert werden mit Hilfe zweier regulierbarer Widerstände: eines vorgeschalteten und eines parallelgeschalteten (W_1 und W_2). Zwischen der lichtempfindlichen Elektrode und der Kalomel-Normalelektrode (KE) befand sich noch eine Meßbrücke (M_2) und ein Kapillarelektrometer als Nullinstrument (I_2). Mit diesem zweiten Kreise wurde das jeweilige Potential der Wismutoxydelektrode gegenüber demjenigen der Kalomelektrode gemessen. Die Kalomelektrode war 0,1 normal, es betrug also ihr Potential + 0,611 Volt in bezug auf die Lösung (+ 0,344 Volt in bezug auf die Wasserstoffelektrode). Die Potentiale wurden in bezug auf die Lösung berechnet. Die Spannung der Akkumulatoren (A_1 und A_2), die an die Meßbrücken angeschlossen waren, konnte jederzeit durch Vergleichen mit einem Weston-Normalelement (in Fig. 7 nicht eingezeichnet) kontrolliert werden. Es wurde — wie früher — mit einer 300 Watt-Pintsch-Hela Lampe in 20 cm Entfernung durch eine dazwischen geschaltete Alaunlösung belichtet. Außerdem war hier aber vor die Lampe noch ein Kondensator vorgeschaltet.

Bei den Versuchen wurde folgendermaßen verfahren: Mit der Meßbrücke (M_1) wurde ein bestimmter Polarisationsstrom einreguliert, wodurch die lichtempfindliche Elektrode auf ein beliebiges Potential gebracht werden konnte. Der Polarisationsstrom änderte sich mit der Zeit (obwohl die polarisierende Spannung unverändert blieb) und sobald er sich nahezu konstant eingestellt hatte, wurde belichtet. Dadurch wurde wiederum eine Änderung des Polarisationsstromes hervorgerufen und das Potential änderte sich um einen gewissen Betrag. Man wollte aber das Potential der Elektrode konstant halten und mußte daher den Polarisationsstrom noch mit der Meßbrücke (M_1) entsprechend ändern, so daß die Elektrode wieder auf ihr altes Potential kam. Der Unterschied zwischen den beiden Werten des Polarisationsstromes im Licht und im Dunkeln war der Stromeffekt des Lichtes. Es muß hier bemerkt werden, daß die Potentialänderungen, die durch das Licht verursacht wurden, bei dieser Versuchsanordnung im Gegensatz zu den früheren Versuchen sehr klein waren, da ja die beiden Elektroden, die belichtete und die Hilfelektrode, die ganze Zeit miteinander leitend verbun-

den waren. Die durch das Licht verursachten Potentialänderungen (Potentialeffekte) konnten sich also immer weitgehend ausgleichen, obgleich der Widerstand im ganzen Kreise etwa 21.000 Ohm betrug. Diesen Ausgleich vermittelte eben die durch das Licht verursachte Stromänderung. Der kleine Potentialeffekt, der hier entstand, verhielt sich ebenso wie der bei den Potentialmessungen, war also bei hohen Elektrodenpotentialen potentialerniedrigend, bei tieferen potentialerhöhend. Er wurde bei Strommessungen durch Nachregulieren des Polarisationsstromes zum Verschwinden gebracht.

Die Polarisationsspannung wurde wiederum variiert, und so der Stromeffekt bei verschiedenen Elektrodenpotentialen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 3 und graphisch auf Fig. 8a und 8b zu sehen.

Tabelle 3.

Potent. Volt	Der polarisierende Strom		Differenz- Stromeffekt
	Im Dunkeln	Im Licht	
2,037	— 26,4	$\cdot 10^{-6}$ Amp.	— 34,0 $\cdot 10^{-6}$ Amp.
2,024	— 17,0	" "	— 21,9 " "
1,945	— 6,4	" "	— 7,56 " "
1,759	— 0,96	" "	— 1,46 " "
1,519	+ 0,019	" "	+ 0,189 " "
1,213	+ 0,08	" "	+ 0,43 " "
0,860	+ 0,17	" "	+ 0,45 " "
0,520	+ 0,90	" "	+ 1,13 " "
0,235	+ 6,1	" "	+ 6,9 " "
0,100	+ 33,0	" "	+ 35,5 " "
0,040	+ 63,0	" "	+ 69,2 " "

Die den Verlauf des Stromeffektes darstellende Kurve wurde von Goldmann u. Brodsky bei ihren Versuchen an Kupferoxydelektroden die lichtelektrische charakteristische Kurve genannt. Auf der Abszisse sind die Potentiale der Elektrode, auf der Ordinate die entsprechenden Stromstärken aufgetragen. Die gestrichelte Kurve stellt den Polarisationsstrom im Dunkeln, die punktierte den im Licht dar, die ausgezogene die Änderung dieses Stromes beim Belichten der Elektrode (den Stromeffekt). Um den Stromeffekt zu ermitteln, muß man von dem Polarisationsstrom im Lichte den Polarisationsstrom im Dunkeln für ein bestimmtes Potential subtrahieren. Die Richtung des Stromes von der Lösung in die lichtempfindliche Elektrode wird als positiv bezeichnet. Durch den positiven Strom wird also die Elektrode kathodisch polarisiert.

Die beiden Kurven der Fig. 8 a und 8 b schneiden die Abszissenachse bei demselben Wert; die beiden Ströme, Polarisationsstrom und der durch die Belichtung hervorgerufene Strom (Stromeffekt), haben immer dieselbe Richtung und wechseln sie bei demselben Potential. Da die beiden Ströme immer dieselbe Richtung haben, ist also der Polarisationsstrom im Lichte stets größer als der im Dunkeln.

Der Stromeffekt bei diesen Versuchen verhielt sich analog den Änderungen des Potentials (dem Potentialeffekte) bei früheren Potentialmessungen: Bei hohen Potentialen war er negativ (der Potentialeffekt potentialerniedrigend), mit sinkendem Potential wurde er immer kleiner, um bei etwa 1,5 bis 1,6 Volt den Wert Null zu erreichen, dem Verschwinden der Potentialänderung entsprechend. Unterhalb 1,5 Volt wurde er bei immer tieferen Potentialen immer größer, dann aber, nach tieferen Potentialen zu, blieb er ungefähr konstant. Unterhalb 0,2 Volt fing der Stromeffekt an, in positiver Richtung rapider zu steigen und erreichte bei 0 Volt $1,5 \cdot 10^{-5}$ Amp. In diesem Gebiet wurden die Wismutoxyde auf der Elektrode mit der Zeit zerstört, indem sie energisch reduziert wurden. Das erschwerte in hohem Maße die Messungen. Außerdem war hier zur Aufrechterhaltung des tiefen Potentials ein sehr hoher kathodischer Polarisationsstrom nötig. Je größer er war, desto schwieriger war es, seine kleinen Änderungen, die durch das Belichten hervorgerufen wurden (Stromeffekte) nachzuweisen.

Diese Stromeffekte kommen ebenso zustande, wie die Potentialeffekte. Bei hohen Potentialen, wo die Elektrode anodisch polarisiert wird, enthält die Oberfläche der Elektrode ein hohes Wismutoxyd (BiO_2). Bei der Belichtung wird es reduziert und das Potential sinkt. Damit nun die Elektrode auf demselben Potential bleibe, muß die Stromänderung in negativer Richtung erfolgen, d. h. der Elektrode müssen mehr negative Ladungen zugeführt werden, sie muß also stärker oxydiert werden. Der Stromeffekt ist hier negativ. Bei den Potentialen unterhalb 1,5 Volt, wo die kathodische Polarisation einsetzt, enthält die Oberfläche der Elektrode kein hohes leicht reduzierbares Wismutoxyd mehr. Darum werden hier im Lichte die tieferen Schichten, welche dieses Oxyd noch enthalten, reduziert. Der dadurch freiwerdende Sauerstoff gelangt an die Oberfläche, oxydiert sie teilweise, und verursacht einen schwachen Stromeffekt. Dessen Richtung aber ist positiv, also umgekehrt wie vorhin. Hier muß zur Konstanterhaltung des Elektrodenpotentials der Überschuß des Sauerstoffs von der Oberfläche durch den Strom

wegtransportiert werden. Bei den Potentialen unterhalb 0,2 Volt setzt eine gänzliche Zersetzung (Reduktion) der Wismutoxyde ein. Durch das Licht wird diese Zersetzung beschleunigt, und demnach die Diffusion des Sauerstoffs von den inneren Schichten an die Oberfläche gefördert. Die Aufrechterhaltung des Elektrodenpotentials bei der Belichtung erfordert also in diesem Potentialgebiet einen beschleunigten Abtransport des aus dem inneren an die Oberfläche gelangenden Sauerstoffs. Der positive, d. h. der Elektrode positive Ladungen zuführende Stromeffect ist bei diesen tiefen Potentialen viel grösser als bei den Potentialen zwischen 0,2 und 1,5 Volt.

Strommessungen in verschiedenen Spektralbereichen. Quanten- und Energieausbeute.

Um die Frage nach der Abhängigkeit des Effectes von den verschiedenen Farben (Wellenlängen) des Lichtes beantworten zu können, wurden die Stromeffecte für verschiedene Potentiale und bei verschiedenen vorgeschalteten Lichtfiltern aufgenommen. Zur Verwendung von Filtern hat man sich trotz ihrer Mängel entschliessen müssen, da ein genügend starker Monochromator nicht zur Verfügung stand. Der Effect war ja bei den benutzten Belichtungsstärken (von rund 25.000 Meterkerzen) sehr klein, sodaß man ihn mit den angewendeten Instrumenten nur eben noch gut verfolgen konnte. Bei einem Monochromator sind die Lichtintensitäten gewöhnlich viel kleiner, sodaß sie kaum zur Ausbildung eines meßbaren Effectes ausreichen würden. Es wurden ein Satz Monochromatischer Filter von Fuess und zwei Filter der Lifa: Nr. 373 (grün) und Nr. 209 (blau) angewandt.

Die Kurven der Abhängigkeit des Stromeffectes vom Potential waren für alle Filter der Gestalt nach ähnlich und dabei etwa von derselben Form, wie die mit weißem Licht gewonnene Kurve der Fig. 8. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Die hier dargestellten Werte für verschiedene Filter bzw. Wellenlängen darf man nicht ohne weiteres miteinander vergleichen. Vielmehr muß man, wenn man den Effect auf gleiche absorbierte Energiemengen oder gleiche Anzahl absorbierter Quanten des Lichtes von verschiedenen Wellenlängen beziehen will, noch folgendes berücksichtigen:

Tabelle 4.

Filter	Farbe	Optischer Schwerp. in <i>mμ</i> .	Größe des Effektes in (10^{-9} Amp.) bei dem Potential der Elektrode:			
			1,8 Volt	1,6 Volt	1,3 Volt	0,1 Volt
Fuess a	rot	680	— 188	— 23	3,62	2100
" b	"	670	— 41	— 6	5,77	4600
" c	orange	600	— 11	— 2	sehr klein	2500
" d	gelb	580	— 41	— 14	1,00	2000
" e	grün	540	— 83	— 20	1,1	1000
" f	blau	490	— 22	— 10	4,67	— 1400
" g	violett	450	— 98	— 38	3,88	— 350
Lifa 373	grün	540	— 44	— 5	1,75	— 3500
" 209	blau	470	— 32	— 4	1,77	— 2600

1. Man muß die spektrale Intensitätsverteilung der benutzten Lichtquelle angeben.

2. Verschiedene Filter lassen ungleiche Bruchteile der auf-fallenden Strahlung durch.

3. Die lichtempfindliche Elektrode absorbiert verschiedene Wellenlängenbereiche verschieden stark. Man muß also auch die Absorptionspektren der Filter und der Elektrode kennen.

1. Als Lichtquelle wurde eine Pintsch-Hela Lampe von 300 Watt (220 Volt) gebraucht. Nach den Angaben, die sich in der Literatur¹⁾ befinden, liefert eine gasgefüllte Wolframglühlampe von dieser Leistung eine Strahlung von solcher Intensitätsverteilung, die der Intensitätsverteilung eines schwarzen Körpers von 2850° abs. entspricht. Daraus läßt sich die Strahlungsverteilung nach der Planck'schen Formel berechnen, jedoch genügt in diesem Falle die vereinfachte Formel von Wien: Es ist nämlich nach Wien die Strahlungsintensität in Watt/cm² der Wellenlänge λ eines schwarzen Körpers von der Temperatur T :

$$E_{\lambda T} = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

$$c_1 = 5,87 \cdot 10^{-13} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^2; c_2 = 1,43 \text{ cm} \cdot \text{Grad.}$$

Die Rechnung ergibt für den schwarzen Körper bei 2850° abs. für das sichtbare Gebiet die Werte, die in der Tabelle 5 bzw. in der Kurve auf Fig. 9 dargestellt sind.

¹⁾ E. Lax u. M. Pirani: „Leuchtdichte u. Strahlung des schwarzen Körpers“ und „Leistungsaufnahme d. Strahlung“ im Handbuch der Phys. v. Geiger u. Scheel Bd. 19.

Tabelle 5.

λ in $m\mu$	Intens. in Watt/cm ³
800	6,72 · 10 ⁵
700	5,28 · 10 ⁵
600	3,54 · 10 ⁵
500	1,55 · 10 ⁵
400	3,4 · 10 ⁴
300	2,32 · 10 ³

Die maximale Strahlungsintensität liegt also noch im Ultrarot ungefähr bei $\lambda = 1000 m\mu$. Die Gesamtstrahlung der Lampe wurde noch mit einer Thermosäule gemessen und ergab sich etwa zu 256 Watt.

2. Die spektrale Durchlässigkeit der Filter wurde auf photographischem Wege gemessen. Mit einem Gitterspektrographen wurde zunächst das kontinuierliche Spektrum 1. Ordnung der bei den Versuchen benutzten 300 Watt-Lampe auf eine Platte geworfen und photographiert. Dann wurde auf derselben Platte darunter das Spektrum der Lampe bei vorgeschaltetem Filter unter Beibehaltung von derselben Belichtungszeit, Entfernung der Lichtquelle usw. aufgenommen. Schließlich wurde noch das Spektrum einer Quecksilberquarzlampe photographiert. Diese drei Spektrumaufnahmen befanden sich übereinander auf einer Platte sodaß die entsprechenden Wellenlängen übereinander standen. Die Wellenlängen konnten auf Grund der bekannten Linien im Quecksilberspektrum durch Interpolation bestimmt werden. Es mußten nachher die Schwärzungen bei dem kontinuierlichen und gefilterten Spektrum für verschiedene Wellenlängen bestimmt werden. Zu diesem Zweck brauchte man eine Schwärzungsskala (Schwärzungskurve, Plattencharakteristik). Eine solche wurde mit einem Röhrenphotometer aufgenommen. Auf diese Weise bekam man auf der Platte einzelne Felder, deren Schwärzungen den Belichtungsintensitäten 1, 2, 4 . . . usw. entsprachen. Jede folgende Intensität war doppelt so stark wie die vorhergehende.

Alle diese Aufnahmen — die Spektre sowie die Photometeraufnahme — wurden auf Agfa-panchromatischen Platten gemacht und zwar mit derselben Emulsion. Sie wurden auch alle gleichzeitig und gleichlange im selben verdünnten Entwickler entwickelt (Standentwicklung), um möglichst vergleichbare Werte zu bekommen.

3. Das Absorptionsspektrum der lichtempfindlichen Schicht der Elektrode wurde ebenfalls mit der photographischen Methode ermittelt. Hier wurde aber das von der Elektrode (beinahe senkrecht) reflektierte Licht einer Lampe in Betracht gezogen. Zum Vergleich wurde das Spektrum des von der Platinoberfläche ohne Schicht reflektierten Lichtes aufgenommen. Die Reflexionsverhältnisse bei einer Platinoberfläche sind bekannt, und so wurde durch Vergleichen der beiden Spektren das Absorptionsspektrum der Wismutoxydoberfläche berechnet. Dieses Spektrum ist in Tabelle 7 sowie auf Fig. 11 dargestellt.

Tabelle 7.

Wellenlänge	Absorption	Wellenlänge	Absorption
750 $m\mu$	80%	550 $m\mu$	40%
700 "	72%	500 "	55%
650 "	40%	450 "	67%
600 "	36%	400 "	75%

Aus diesen Angaben: 1) spektrale Strahlungsverteilung der Lampe, 2) Durchlässigkeit der Filter und 3) Absorptionsspektrum der Elektrode lassen sich unter Berücksichtigung der Größe der Elektrode ($0,8 \text{ cm}^2$) die bei der Belichtung absorbierten Energiemengen bzw. die Anzahl der absorbierten Quanten berechnen. Das wurde auch für jedes Filter gemacht. Für das weiße Licht wurde die auffallende Energiemenge außerdem auch mit einer Thermosäule gemessen.

Bei den letzten Belichtungsversuchen wurde der bei Anwendung von verschiedenen Filtern erzeugte Stromeffekt gemessen. Er ist der Anzahl der durch das Licht ausgelösten elektrischen Elementarladungen (Elektronen, Ionen) proportional und diese Anzahl läßt sich leicht berechnen. Andererseits ist die Zahl der Quanten, die dabei absorbiert wurde, auch bekannt, und so läßt sich die Quantenausbeute des Effektes berechnen. Wenn nämlich e die Anzahl der ausgelösten elektrischen Elementarladungen und n die Anzahl der absorbierten Quanten bedeutet, dann ist die Quantenausbeute: ε

$$\varepsilon = \frac{e}{n}.$$

Tabelle 8.

Filter	λ in $m\mu$	Pro Sekunde absorb.		Stromeffekt bei d. Potent. 1,3 Volt.	
		Energie	Quanten	Elementarl. Quantenausb. pro sec.	
Fuess a	680	17400 erg	$6,01 \cdot 10^{15}$	$2,27 \cdot 10^{10}$	$3,78 \cdot 10^{-6}$
„ b	670	21300 „	$7,24 \cdot 10^{15}$	$3,62 \cdot 10^{10}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
„ d	580	1420 „	$0,418 \cdot 10^{15}$	$0,628 \cdot 10^{10}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$
„ e	540	853 „	$0,234 \cdot 10^{15}$	$0,692 \cdot 10^{10}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$
„ f	490	1550 „	$0,388 \cdot 10^{15}$	$2,93 \cdot 10^{10}$	$7,56 \cdot 10^{-5}$
„ g	450	636 „	$0,145 \cdot 10^{15}$	$2,44 \cdot 10^{10}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$
Lifa 373	540	2520 „	$0,693 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$
„ 209	470	490 „	$0,118 \cdot 10^{15}$	$1,11 \cdot 10^{10}$	$9,40 \cdot 10^{-5}$

Diese berechnete Quantenausbeute für den Effekt bei mittleren Potentialen in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in der Tabelle 8 und auf Fig. 12 dargestellt. Auf der Abszisse sind die Wellenlängen aufgetragen und auf der Ordinate die Quantenausbeute. Man sieht, daß die Quantenausbeute in dem untersuchten Spektralgebiet mit der abnehmenden Wellenlänge wächst, besonders rasch bei den kurzen Wellen. Immerhin ist sie hier noch sehr gering. Der Effekt kommt durch die photochemische Reduktion der tiefer liegenden Wismutoxyde zustande. Die Reduktionswirkung ist danach für längere Wellenlängen sehr klein und von etwa 550 $m\mu$ ab wächst sie mit abnehmender Wellenlänge sehr stark an. Der Verlauf der Kurve, d. h. die Beziehung zwischen Wellenlänge und Quantenausbeute entspricht also, ebenso wie beim äusseren photoelektrischen Effekt, nicht demjenigen, der bei Gültigkeit des Quantenäquivalents gefordert werden müßte. Es steigt vielmehr wie beim äusseren photoelektrischen Effekt die Quantenausbeute mit abnehmender Wellenlänge stark an. Es scheint damit eine Hindeutung darauf gegeben zu sein, daß der primäre Vorgang beim Becquerel-effekt als Analogon zum photoelektrischen Effekt aufzufassen ist. Es sei hier bemerkt, daß Goldmann¹⁾ den lichtelektrischen Effekt zur Deutung des Becquerel-effektes an Kupferoxydelektroden herangezogen hat. Gudden²⁾ nimmt auch — wenigstens in manchen Fällen, nämlich bei den Elektroden aus Halogeniden, Oxyden und bei Selen — an, daß die lichtelektrische Wirkung die Ursache des Becquerel-effektes ist.

¹⁾ Goldmann und Brodsky: Ann. d. Phys. Bd. 44 H. 14.

²⁾ B. Gudden: Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin. 1928 (J. Springer).

Für den Stromeffekt bei höher liegenden Potentialen, wo er hohe negative — und bei tieferen Potentialen, wo er hohe positive Werte annimmt, ergaben sich keine solchen einfachen Kurven für die Quantenausbeute; dieser Effekt ist dort auch nicht so gut reproduzierbar, weswegen hier von der Angabe dieser Kurven abgesehen wurde.

Um auch einen Anhalt für die Energieausbeute zu bekommen, wurde zum Schluß noch folgende Rechnung durchgeführt. Es ist:

$$\text{Energieausbeute} = \frac{\text{Durch den Effekt gelieferte elektr. Energ.}}{\text{Absorbierte Lichtenergie}}$$

Die von dem Effekt pro Zeiteinheit geleistete Energie ist gleich: Stromeffekt \times Potentialeffekt und darum muß man hier den Potentialeffekt (Potentialänderung der Elektrode durch das Belichten) berücksichtigen. Es waren beim mittleren Potential der Elektrode: Stromeffekt = $3 \cdot 10^{-7}$ A. Potentialeffekt = $5 \cdot 10^{-2}$ Volt und Leistung der absorbierten Lichtenergie rund $1,55 \cdot 10^{-2}$ Watt.

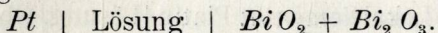
$$\text{Die Energieausbeute} = \frac{3 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,55 \cdot 10^{-2}} = 9,7 \cdot 10^{-7}$$

Es wurde also etwa ein Millionstel der absorbierten Energie zur Ausbildung des Effektes verbraucht. Bei höheren und bei tieferen Potentialen ergab die Rechnung Werte von derselben Größenordnung. Für die bei Benutzung von Filtern beobachteten Effekte konnte die Energieausbeute nicht berechnet werden, da hier die durch das Licht verursachten Potentialänderungen sehr klein, die abgelesenen Werte als mit großen Fehlern behaftet waren.

Deutungsversuch.

Der Becquereffekt, d. h. also die Potential- und Stromänderung bei der Belichtung einer Elektrode mit lichtempfindlicher Schicht der Wismutoxyde, ist verschieden je nach dem Potential der Elektrode. Die lichtempfindliche Schicht besteht aus einem homogenen System von Wismuttetroxyd (BiO_2) und seinen Reduktionsprodukten, hauptsächlich Wismuttrioxyd (Bi_2O_3). Das Potential der Elektrode ist höher oder tiefer, je nachdem ob mehr BiO_2 oder Bi_2O_3 in der Oberfläche der Schicht vorhanden ist. Anfangs, bei frisch hergestellten Elektroden, ist an der Oberfläche noch viel BiO_2 vorhanden. Das bewirkt ein hohes Potential der Elektrode. Mit der Zeit wird Wismuttetroxyd — an der Oberfläche

reduziert. Diese Reduktion der Oberfläche kommt zustande, indem ein Lokalelement zwischen der Oberflächenschicht und dem — weniger Sauerstoff enthaltenden Platin — wirkt. (An den Stellen, wo die Wismutoxydschicht nicht ganz die Platinunterlage bedeckt). Schematisch dargestellt:



Dieses Element betätigt sich so, daß in der Oberfläche Wismuttetroxyd zu Wismuttrioxyd reduziert wird, wobei der Sauerstoff an dem Metall der Unterlage entladen wird. Dadurch entsteht der spontane Abfall des Potentials der Elektrode. Da die beiden Oxyde des Wismuts: BiO_2 und Bi_2O_3 eine homogene Lösung bilden, findet eine stetige und langsame Potentialabnahme statt. Der lichtempfindliche Bestandteil ist BiO_2 . Es wird durch das Licht zu Bi_2O_3 reduziert. Der Effekt bei der Belichtung ist darum verschieden, je nachdem an der Oberfläche viel BiO_2 vorhanden ist oder wenig, d. h. ob die Elektrode ein höheres oder tieferes Potential aufweist. In dieser Hinsicht kann man drei Potentialgebiete unterscheiden, in welchem der Effekt sich verschieden gestaltet: 1) Gebiet der hohen Potentiale, oberhalb 1,5 Volt, 2) Mittlere Potentiale zwischen 1,5 und 0,2 Volt und 3) Tiefe Potentiale unterhalb 0,2 Volt. Die Effekte in diesen drei Gebieten kommen getrennt zur Diskussion. Die Reduktionswirkung des Lichtes wächst bei Übergang zu immer kürzeren Wellenlängen stark an.

Ferner muß man bei dem Becquereleffekt unterscheiden zwischen den Potentialänderungen, die durch die Belichtung hervorgerufen werden, und Stromänderungen (wenn die Elektrode mit einer anderen leitend verbunden ist). Diese beiden Erscheinungen sind voneinander abhängig. Sie wurden hier — der größeren Übersichtlichkeit halber — voneinander getrennt untersucht. Zunächst bei den Potentialmessungen, wurden die Potentialänderungen untersucht, während der Strom auf dem Nullwert gehalten wurde, also kein Strom durch die Elektrode ging. Umgekehrt bei den Strommessungen. Dort wurde durch die lichtempfindliche Elektrode und eine Hilfelektrode ein polarisierender Strom geschickt, wodurch der Elektrode ein bestimmtes Potential aufgezwungen wurde. Bei der Belichtung änderte sich der Strom und das Potential. Die Potentialänderung wurde durch das Nachregulieren des Stromes zum Verschwinden gebracht, das Potential also auf der gleichen Höhe gehalten und nur die Stromänderungen (Stromeffekte) gemessen.

Im Gebiet der hohen Potentiale (über 1,5 Volt) enthält die Oberfläche der Elektrode viel Wismuttetroxyd. Diese ho-

hen Potentiale werden bei den Potentialmessungen dadurch erreicht, daß die Elektrode vorher stark anodisch polarisiert wird. Nach dem Abschalten des polarisierenden Stromes sinkt das Potential, indem in der Oberfläche das BiO_2 (mit dem höheren Potential) immer mehr zu Bi_2O_3 reduziert wird. Das geschieht durch Betätigung der (oben erwähnten) Lokalelemente: Platin | Lösung | Oberflächenschicht, welche in der Richtung arbeiten, daß die Oberflächenschicht reduziert wird und der Sauerstoff sich am Platin (oder wenn ein anderes Trägermetall verwendet wird — an diesem) niederschlägt. Wenn jetzt die Elektrode belichtet wird, wird das auf der Oberfläche vorhandene BiO_2 stärker zu Bi_2O_3 reduziert, der Sauerstoff wird in die Lösung abgegeben, und dadurch wird ein rascherer Abfall des Potentials verursacht. Nach dem Abdunkeln geht die Wirkung des Lokalelementes Platin — Oberfläche in anderer Richtung, indem der Sauerstoff vom Platin — welches jetzt einen größeren Sauerstoffdruck aufweist als die Oberfläche — an die Oberfläche abgegeben wird. Teilweise wird der Sauerstoff auch aus den inneren Schichten des Wismutoxydüberzuges nachgeliefert. Das geht solange, bis der alte Zustand, das Dunkelpotential wieder hergestellt ist. In Fig. 3 a sieht man den Potentialgang: Ein Absinken beim Belichten und darauf beim Abdunkeln ein Wiederanstiegen. Das Potential der belichteten Elektrode liegt unterhalb desjenigen der unbelichteten; der Effekt ist also potentialerniedrigend. Das sind die Vorgänge bei den Potentialmessungen. Bei den Strommessungen dagegen wird die Elektrode dauernd anodisch polarisiert und dadurch auf den hohen Potentialen gehalten. Durch die Betätigung der Lokalelemente Platin-Oberflächenschicht wird zwar dauernd Sauerstoff aus der Elektrode abgegeben, es wird aber stets dieselbe Menge durch den polarisierenden Strom nachgeliefert. Es bildet sich so ein stationärer Zustand zwischen dem sich entfernenden und nachgelieferten Sauerstoff. Der Sauerstoffdruck der Elektrode bleibt konstant und somit auch das Potential. Wenn jetzt die Elektrode belichtet wird, wird ihre Oberfläche reduziert. Dadurch würde das Potential sinken. Dieses Sinken wird verhindert und der ursprüngliche Zustand wird festgehalten, indem der Strom so nachreguliert (in diesem Falle vergrößert) wird, daß einer erhöhten Abgabe des Sauerstoffs eine entsprechend erhöhte Nachlieferung entgegenwirkt. Hier werden also — im Gegensatz zu den Potentialmessungen — die Stromänderungen beobachtet und die Potentiale konstant gehalten. Der Unterschied des Polarisationsstromes im Licht und im Dunkeln beim Konstanthalten des Elektrodenpoten-

tials wird der Stromeffekt des Lichtes genannt. Der Effekt ist in diesem Fall anodisch (Vergrößerung der anodischen Polarisation), hat also negative Richtung.

Der mittlere Potentialbereich (1,5 bis 0,2 Volt) wird bei den Potentialmessungen dadurch erreicht, daß die Oberfläche der Elektrode durch die Wirkung der Lokalelemente zwischen der Oberfläche und dem Platin mit der Zeit weiter reduziert wird, so daß das Potential der Elektrode unterhalb 1,5 Volt sinkt. An der Oberfläche der Elektrode ist dann bereits wenig Wismuttetroxyd vorhanden (da es schon zum größten Teil zu Wismuttrioxyd reduziert ist), wohl aber findet man es noch in den tiefer liegenden Schichten. Das Licht wirkt reduzierend nur auf das lichtempfindliche Wismuttetroxyd (BiO_2) und darum werden jetzt bei der Belichtung die tiefer liegenden Schichten reduziert. Der dadurch freigewordene Sauerstoff diffundiert teilweise an die Oberfläche, oxydiert diese und verursacht somit eine Potentialerhöhung der Elektrode. (Diese Potentialerhöhung wird nach Abbruch der Belichtung wieder durch die Wirkung des Lokalelements Platin-Oberflächenschicht rückgängig gemacht). So kommt diese scheinbare Oxydationswirkung des Lichtes zustande. Die Oxydation kann nicht höher fortschreiten als bis zu dem Potential von etwa 1,5 Volt, wo der Lichteffect von einem potentialerniedrigenden in einen potentialerhöhenden übergeht. Oberhalb 1,5 Volt würde nämlich die Oberfläche bereits soweit oxydiert sein, daß das Licht auf diese reduzierend, also potentialerniedrigend wirken müßte. Im Falle, daß bei einer Versuchsreihe öfters dieser maximale Wert der Potentialerhöhung erreicht wird, kommt der horizontale Verlauf der „Lichtkurve“ bei dem potentialerhöhenden Effekt zustande (wie auf Fig. 2 dargestellt). Bei den Strommessungen im mittleren Potentialbereich wird die Elektrode schwach kathodisch polarisiert. Sie enthält nämlich — besonders im Innern des Wismutoxydbeschlages — immer noch verhältnismässig viel des BiO_2 . Es entsteht eine andere Art der Lokalelemente nämlich: Innere Schichten des Wismutoxydbelages, die reich an BiO_2 sind [Lösung], äussere Schicht des Belages, die hauptsächlich aus Bi_2O_3 besteht. Diese Lokalelemente arbeiten in dem Sinne, daß die inneren Schichten langsam reduziert, die äusseren oxydiert werden. Um diese Wirkung zu kompensieren, also um die Elektrode auf irgendeinem Potential in diesem Bereich konstant zu halten, muß dieser Oxydationswirkung durch einen kathodisch polarisierenden Strom entgegengewirkt werden. Bei der Belichtung wirkt das Licht — wie bei den Potential-

messungen — reduzierend auf die tiefer liegenden Oxydschichten, und durch den freiwerdenden Sauerstoff wird die Oberfläche stärker oxydiert. Bei den Potentialmessungen erhöht sich dadurch das Potential der Elektrode, hier aber vergrößert sich der kathodisch polarisierende Strom (zum Teil von selbst, zum Teil durch Nachregulieren), sodaß die Elektrode auf demselben Potential bleibt. Der Stromeffekt ist hier kathodisch, also ungefähr wie bei den höheren Potentialen. Diese Stromänderungen (Stromeffekte) sind hier sehr klein (etwa $3 \cdot 10^{-7}$ Amp. bei intensiver Bestrahlung), viel kleiner als die Stromeffekte bei den höheren Potentialen (etwa 10^{-5} Amp.), da hier das Licht auf die inneren Schichten reduzierend und erst dadurch sekundär auf die Oberfläche oxydierend wirkt, während bei hohen Potentialen direkt die Oberfläche reduziert wird. Im mittleren Potentialgebiet läßt sich der Gang der Quantenausbeute (Verhältnis: Stromeffekt pro absorbierte Quantenzahl) in Abhängigkeit von der Wellenlänge feststellen. Die Quantenausbeute steigt, je weiter man in das Gebiet der kürzeren Wellenlängen kommt, anfangs langsam, dann, von etwa $550 \mu\mu$ an, sehr schnell. Das entspricht der höheren photochemischen Wirksamkeit der kurzwelligen Strahlen bei der Reduktion von BiO_2 .

Das Gebiet der tiefen Potentiale, unterhalb 0,2 Volt kann nur bei dauernder und starker kathodischer Polarisation erreicht werden, denn sobald man den Strom abschaltet, steigt sogleich das Potential der Elektrode. Die Elektrode enthält nämlich verhältnismäßig viel Sauerstoff, und bei diesen Potentialen werden die letzten Anteile des Wismuttetroxydes und anderer Wismutoxyde energisch reduziert und zerstört. Darum können bei diesen tiefen Potentialen nur Strommessungen und keine Potentialmessungen vorgenommen werden. Die lichtempfindliche Schicht ist im ständigen Abbau begriffen. Es diffundiert der Sauerstoff an die Oberfläche, wo er sofort reduziert wird. Bei der Belichtung wird diese Diffusion (durch Erwärmung) gefördert und die Reduktion vergrößert. Dadurch steigt der reduzierende Polarisationsstrom. Der Stromeffekt ist kathodisch und viel stärker als bei den mittleren Potentialen, entsprechend einer durch den polarisierenden Strom bedingten viel stärkeren Reduktion.

Wie man bei allen diesen Versuchen gesehen hat, wird der spontane Abfall des Potentials der Wismutoxydelektrode im Dunkeln durch die Wirkung der Lokalelemente: Oberfläche der Wismutoxydschicht |Lösung| Trägermetall (Metall, auf welchem die Wismutoxydschicht niedergeschlagen ist) verursacht. Die Oberflä-

schicht wird reduziert (BiO_2 an der Oberfläche wandelt sich in Bi_2O_3 um), und der Sauerstoff wird am Trägermetall entladen. Je leichter sich Sauerstoff an dem Metall elektrolytisch entladen läßt, je geringer also die Überspannung für die Entladung des Sauerstoffs für das betreffende Metall ist, desto schneller schreitet der Reduktionsvorgang der Oberfläche vor sich und desto schneller sinkt das Potential der Elektrode, das ja durch die Oxydationsstufe der Oberfläche bedingt ist. Dadurch wird das Dunkelpotential beeinflusst, sodaß es bei den Metallen mit größerer Überspannung des Sauerstoffs langsamer sinkt, also auch längere Zeit bei den hohen Potentialen verbleibt, als bei solchen mit kleinerer Überspannung. Die Größe und die Richtung des Effektes sind, in früher beschriebener Weise, vom Potential abhängig und dadurch auch vom Metall auf welchem die Schicht niedergeschlagen ist. Bei Metallen, die größere Überspannung des Sauerstoffs aufweisen (wie Platin), hält sich das hohe Potential und dadurch auch der potentialerniedrigende Potentialeffekt länger, als bei solchen mit kleinerer Überspannung (z. B. Iridium).

Zusammenfassung.

1. Der lichtempfindliche Bestandteil der Wismutoxydelektrode, das Wismuttetroxyd (BiO_2), das auf einer unlöslichen Anode elektrolytisch niedergeschlagen ist, erweist sich als Elektrode von hohem Sauerstoffdruck. Die Beständigkeit des Wismuttetroxydes und damit das Potential der Elektrode ist abhängig von der Natur des Trägermetalls, was auf die Wirkung von Lokalelementen zurückgeführt werden konnte. Die Beständigkeit ist umso geringer, je kleiner die Überspannung des Sauerstoffs an dem Trägermetall ist; auf Iridium als Träger geringer als auf Platin.

2. Die Belichtung wirkt bis zum Absinken des Potentials der Elektrode auf eine bestimmte Höhe (also bei höheren Potentialen) potentialerniedrigend; von da ab, bei weiterem Absinken des Potentials, stark potentialerhöhend.

3. Wird der Elektrode durch einen Hilfsstrom ein bestimmtes Potential aufgezwungen und die Änderung des Hilfsstromes (der Stromeffekt), durch welche es erreicht wird, daß das Elektrodenpotential auch während der Belichtung auf derselben Höhe bleibt, beobachtet, so erweist sich dieser Stromeffekt bei hohen Potentialen der belichteten Elektrode als anodisch, bei tieferen als kathodisch. Da der Hilfsstrom bei hohen Potentialen anodisch ist und

bei tieferen kathodisch, so verursacht die Belichtung in beiden Fällen eine Verstärkung des Hilfsstromes.

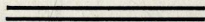
4. Es wird gezeigt, daß alle gefundenen Erscheinungen sich deuten lassen auf Grund der Annahme, daß das Licht ausschließlich eine reduzierende Wirkung auf das Wismuttetroxyd ausübt.

5. Die reduzierende Wirkung des Lichtes (und darum auch der Stromeffekt bei mittleren Potentialen) ist stark abhängig von der Wellenlänge des Lichtes. Der Effekt bezogen auf die gleiche absorbierte Lichtenergie und die Quantenausbeute (also das Verhältnis der ausgelösten elektrischen Elementarladungen zu den absorbierten Lichtquanten) sind im sichtbaren Gebiet bei kurzen Wellen viel größer als bei langen. Die Quantenausbeute dabei ist sehr gering; von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-4} elektrischer Elementarladungen pro Lichtquant. Zu diesem Zweck wurde auch das Absorptionsspektrum der lichtempfindlichen Oberfläche aufgenommen.

6. Die Energieausbeute des Effektes hat sich in einem Falle zu ungefähr 10^{-6} ergeben.

Diese Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. A. Coehn ausgeführt. Für sein Interesse daran und seine vielfachen Unterstützungen möchte ich ihm an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für Physikalische Chemie, Juni 1929.



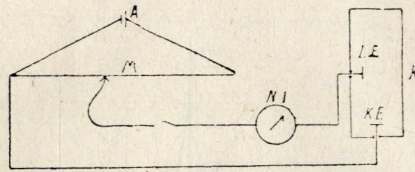


Fig. 1.

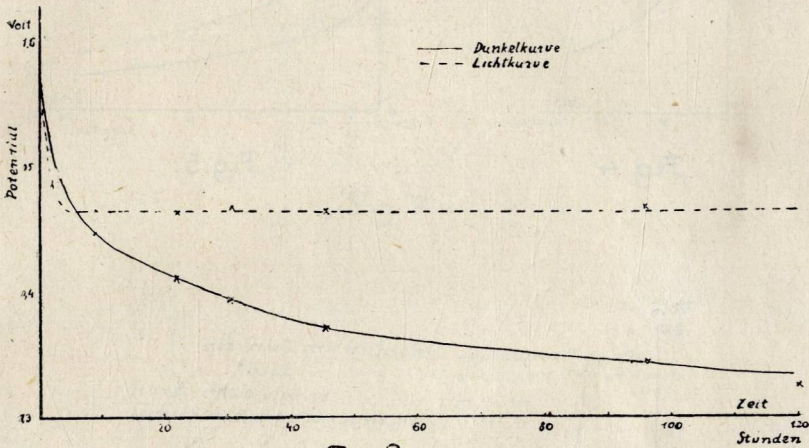


Fig. 2.

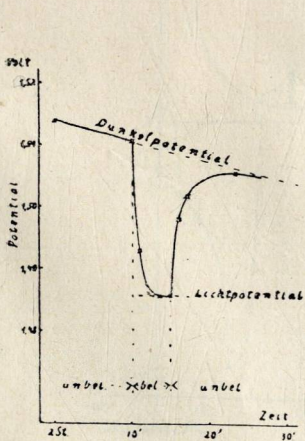


Fig. 3a.

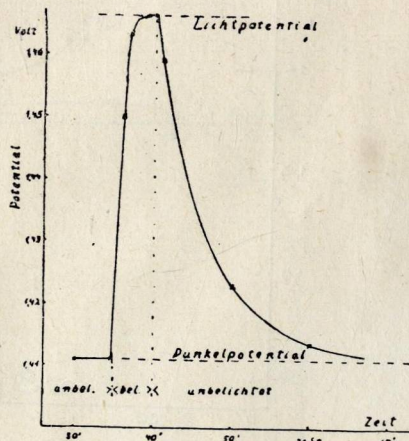


Fig. 3b.

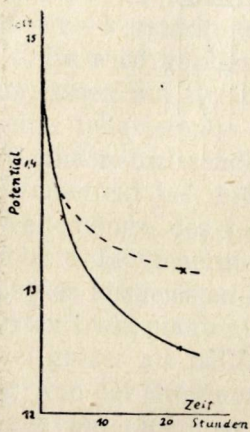


Fig. 4.

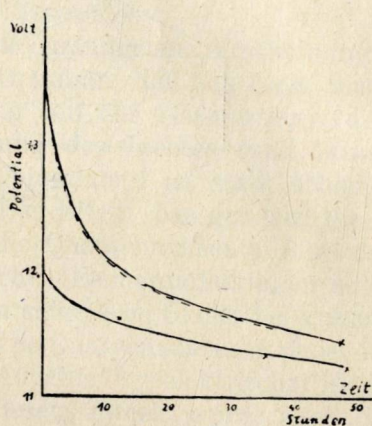


Fig. 5.

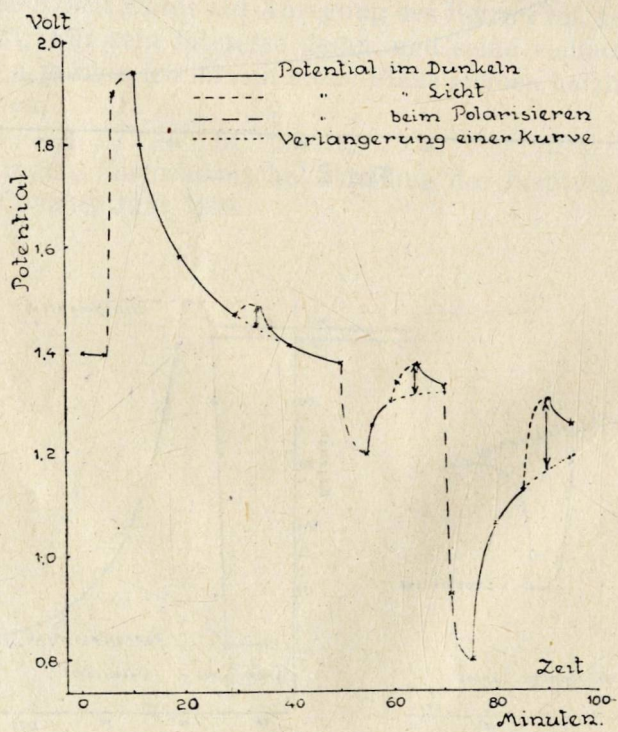


Fig. 6.

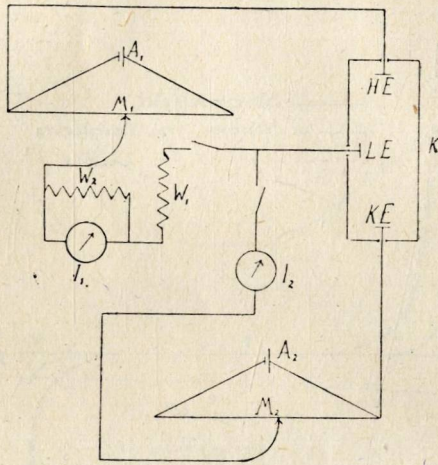


Fig. 7.

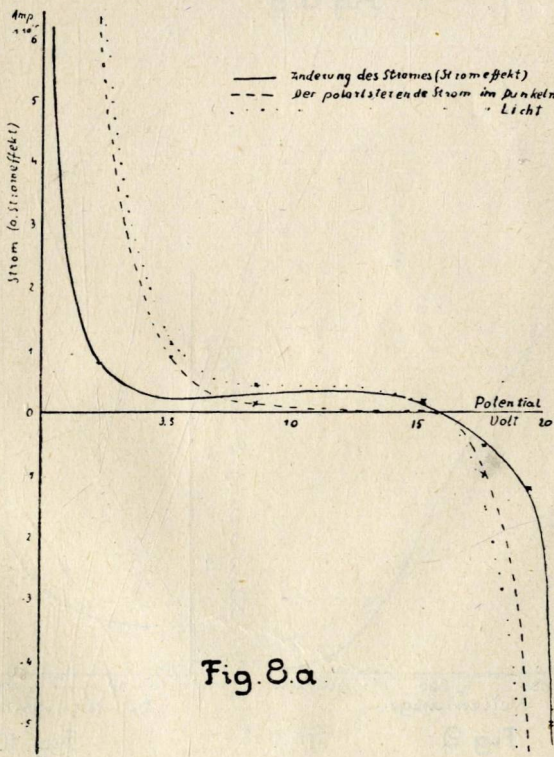


Fig. 8a.

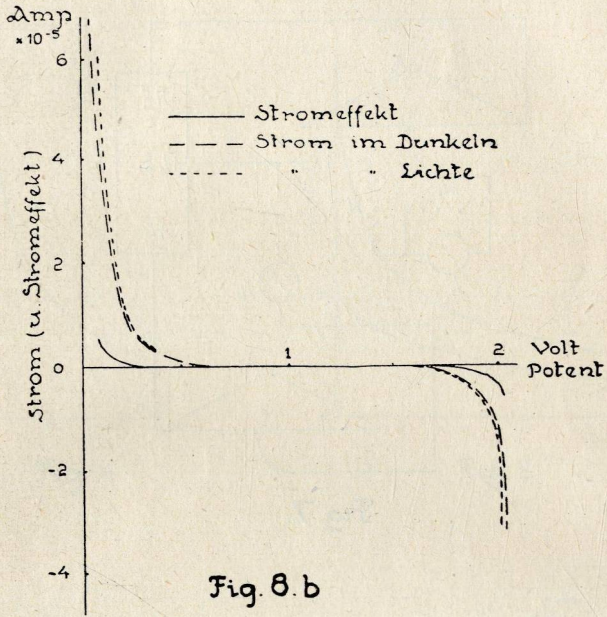


Fig. 8. b

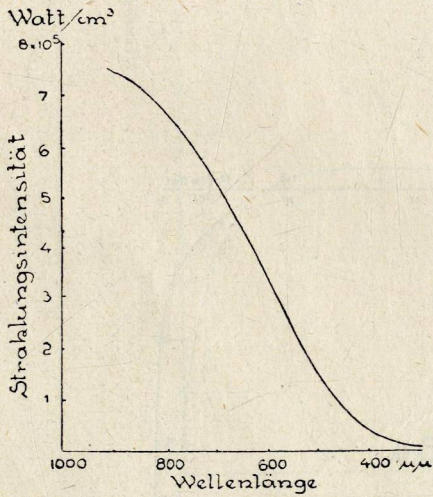


Fig 9

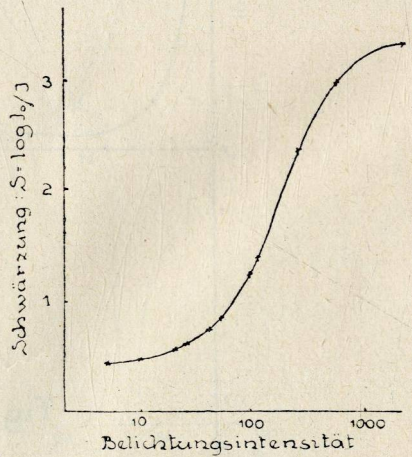


Fig. 10.

