

Photographische Umkehrungerscheinungen.



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Max Volmer

aus Hilden.

Weida i. Th.

Druck von Thomas & Hubert

Spezialdruckerei für Dissertationen

1910.

Art. plast.

2758,24 ^x

XXV 3262

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Le Blanc und Wiener.

Leipzig, den 4. März 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinen lieben Eltern gewidmet

Der Preis

I. Teil.

Unter gewissen Umständen erhält man bei einer photographischen Aufnahme nach dem Entwickeln an Stelle des erwarteten Negativs ein teilweise oder vollständig positives Bild. In solchem Fall spricht man von einer photographischen Umkehrung. Die hierher gehörigen Erscheinungen sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, denen wir die Kenntnis vieler Einzelheiten verdanken. Eine systematische Bearbeitung des ganzen Gebietes, welche allein zur Feststellung der hier abwaltenden Gesetzmäßigkeiten führen kann, fehlt jedoch noch. Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Schaum unternahm ich es, die Untersuchungen über die zum Auftreten der Umkehrungserscheinungen nötigen Bedingungen zu ergänzen, um dann möglicherweise die Ursachen für ihr Auftreten auf Grund bekannter chemischer oder physikalischer Gesetze festzustellen.

Die Größe des Gebietes machte eine gewisse Einschränkung nötig. Es wurden daher die Erscheinungen ausgewählt, bei denen die Hoffnung bestand, sie auf gemeinsame Ursachen zurückführen zu können. Umkehrungserscheinungen, die durch Lichtzutritt während des Entwickelns auftreten, wurden außer acht gelassen. Außerdem wurden vorläufig ausgeschlossen die Erscheinungen, die bei Vorbehandlung der Platte mit chemischen Agenzien auftreten. Es bleiben also die Umkehrungserscheinungen bei der Einwirkung von Strahlenarten und scherendem Druck, die von jeher das meiste Interesse geweckt haben. Wir können sie einteilen 1. in solche, die bei kontinuier-

licher oder intermittierender Einwirkung desselben Agens' und 2. solche, die bei der Aufeinanderfolge zweier verschiedener Agenzien auftreten.

Die zu 1. gehörigen Erscheinungen bezeichnet man mit Solarisation. Die in Betracht kommenden Agenzien sind: Tageslicht,*) Röntgenstrahlen und scherender Druck. Sicher festgestellt ist nur die Solarisation bei der Einwirkung des Tageslichts. Um die Abhängigkeit der Schwärzung einer Platte von der zugeführten Lichtmenge zu erhalten, zeichnet man die sogenannte Schwärzungskurve. Die Dichte D einer absorbierenden Schicht ist bestimmt durch die Beziehung

$$\frac{J}{J_1} = e^D;$$

wobei $\frac{J}{J_1}$ das Intensitätsverhältnis des auffallenden Lichtes zum durchgegangenen bedeutet. Für die Vergleichung der Schwärzungsgrade einer Platte kommen diese absoluten Dichten nicht in Betracht, vielmehr werden jene ausgedrückt durch die relativen Dichten d , deren Bedeutung gegeben ist durch $D = d + a$, wobei a die Dichte der Gelatineglasschicht ohne Silber Niederschlag bezeichnet. Ist J' der nach dem Durchgang durch Glas und Gelatine von J übrig bleibende Teil, so können wir a und d auch ausdrücken durch die Beziehungen

$$\frac{J}{J'} = e^a; \quad \frac{J'}{J_1} = e^d \quad \text{somit} \quad d = \ln \frac{J'}{J_1}.$$

*) Streng genommen ist weißes Licht kein einheitliches Agens, da es aus Strahlen verschiedener Wellenlänge sich zusammensetzt, die photographisch verschieden wirksam sind. Wir haben es also eigentlich mit einer gleichzeitigen Einwirkung verschiedenartiger Agenzien zu tun. In dieser Arbeit ist weißes Licht trotzdem als einheitliches Mittel behandelt worden, da praktisch seine Wirkung von der eines monochromatischen blauen Lichtes nur wenig verschieden ist. Dagegen gehören Erscheinungen, die bei der sukzessiven Einwirkung verschiedenfarbigen Lichtes auftreten, unter 2.

Da D und a jederzeit leicht photometrisch zu bestimmen sind, so kennen wir auch d . Im folgenden ist an Stelle von d die proportionale Größe S (Schwärzung) gewählt, deren Bedeutung ist:

$$S = \log \frac{J'}{J_1}.$$

Das Maß für die zugeführte Lichtmenge würde nach dem Bunsen-Roscoeschen Reziprozitätsgesetze durch das Produkt aus Intensität und Zeit, also durch das Produkt it dargestellt werden. Die Kurve stellt alsdann S als Funktion von it dar. Für die Zwecke der Photometrie ist es zweckmäßiger $\log it$ an Stelle von it einzuführen, da auf Grund des Weber-Fechnerschen Gesetzes die Helligkeitsunterschiede des Objekts von dem Verhältnis und nicht von den Differenzen der Lichtintensitäten abhängig sind. Untersuchungen von Abney,¹⁾ Schwarzschild²⁾ und Englisch³⁾ haben ergeben, daß die Schwärzung einer Platte nicht genau dem Bunsen-Roscoeschen Gesetz folgt. Gleiche Bedingungen im Entwickeln usw. vorausgesetzt, ergeben sich für konstante it -Werte bei Variierung der Zeit verschiedene S -Werte. Für den vorgenannten Zweck benutzt man daher an Stelle von it eine von Schwarzschild²⁾ aufgestellte Funktion von der Form it^q , wobei q eine für jede Plattensorte besonders zu bestimmende Konstante bedeutet. Da bei meinen Bestimmungen immer ein Faktor (i oder t) konstant gehalten worden ist, so kommen Abweichungen von dem Reziprozitätsgesetz nicht in Betracht. Es ist daher die Form $S = F \log it$ gewählt worden. Abgesehen von einem quantitativ verschiedenen Verhalten der einzelnen Plattensorten hat die Schwärzungskurve die Form Fig. 1. Die einzelnen Teile bezeichnen folgende Gebiete:

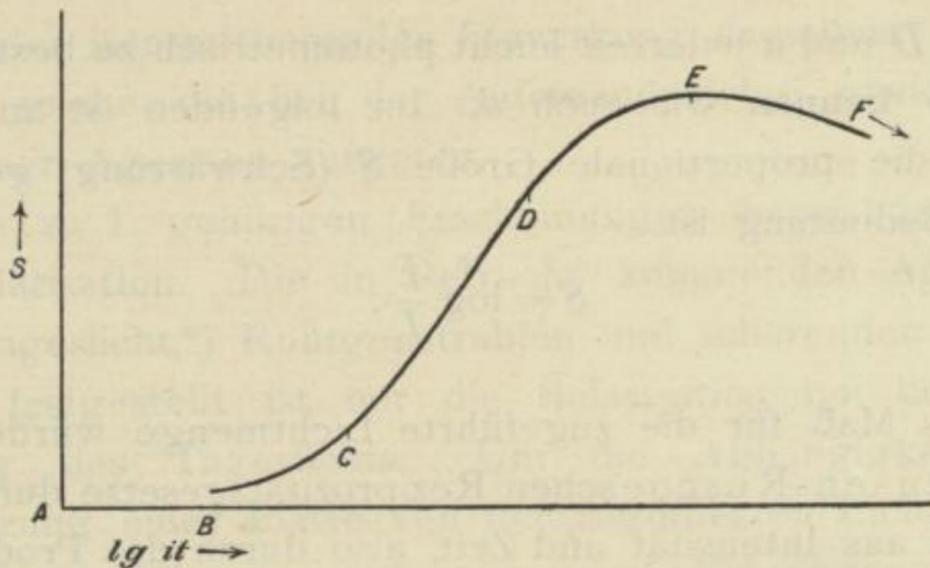


Fig. 1.

- AB = Induktionsstadium,
- B = Schwellenwert,
- BC = Unterexposition,
- CD = Normalexposition,
- DE = Überexposition,
- EF = Solarisation.

Dabei ist es nach der bisherigen Anschauung für die Form der Kurve gleichgültig, ob die Belichtung kontinuierlich oder intermittierend erfolgt. Die von Englisch³⁾ usw. gefundene Tatsache, daß der Schwärzungseffekt für gleiche Werte kontinuierlichen oder intermittierenden Lichtes verschieden ist, berührt die Form der Kurve nicht, würde nur eine Verschiebung zur Folge haben. Bei meinen Versuchen ergaben sich aber bei intermittierender Belichtung erhebliche Abweichungen vom normalen Kurvenlauf, wenn die Dauer der Einzelbelichtung sehr kurz war (elektrische Funken). Da dieses Resultat erst bei der Untersuchung einer anderen Umkehrungserscheinung erhalten wurde und mit dieser in einem gesetzmäßigen Zusammenhang steht, so wird darauf an späterer Stelle genauer einzugehen sein. Die Solarisation bei Röntgenstrahlen ist von Schaum⁴⁾ und Eykmann erhalten worden, von Precht¹⁶⁾, Hausmann²²⁾

und anderen bestritten. Andeutung von Solarisation ist von Schaum⁶⁾ auch bei der Wirkung des scherenden Druckes bemerkt worden.

Der wesentliche Unterschied der unter 2 zusammengefaßten Erscheinungen von der Solarisation besteht darin, daß letztere erst bei starker Belichtung, nachdem das Schwärzungsmaximum der Platte erreicht ist, auftritt, während die ersteren in einem viel früheren Stadium erscheinen. Dies ist das einzige allgemeingültige Unterscheidungsmerkmal; andere, bisher häufig angegebene Unterscheidungsmerkmale, sind unzutreffend. Die älteste hierher gehörige Beobachtung ist von John Herschel gemacht worden, welcher 1839 beobachtete, daß die roten und ultraroten Strahlen die Wirkung der blauen oder violetten aufheben können. Da die Wirkung des Rotlichtes viel schwächer ist als die des blauen, so verhält sich weißes Licht genau wie blaues oder violettes. Claudet⁷⁾ bestätigte die Existenz des Herscheleffekts später. H. W. Vogel⁸⁾ und Lüppo-Cramer⁸⁾ erhielten die Erscheinung bei Versuchen an gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten nicht wieder. Dagegen machte Millochau⁹⁾ (1906) mit Hilfe des Herscheleffekts ultrarote Spektralaufnahmen auf ebensolchen Platten.

Ich untersuchte zunächst die im Handel befindlichen Plattensorten auf ihre Fähigkeit den Herscheleffekt zu liefern. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die Platten stufenweise mit gewöhnlichem Licht (elektrisches Glühlicht) vorbelichtet und dann senkrecht dazu mittels einer Silhouette streifenweise mit Rotlicht (Rubinglaslampe) nachbelichtet wurden. Es ergab sich, daß alle von mir angewandten Plattensorten (darunter Agfa, Schleußner, Hüttig-Loyd, Ideal) die Erscheinung gaben. Es zeigte sich die Aufhellung am deutlichsten bei einer Vorbelichtung, die der normalen Exposition, also dem geradlinig ansteigenden Kurvenstück *CD*, entspricht.

Sodann war es von Interesse, das Spektralgebiet, welches die aufhellende Wirkung hat, festzustellen. Zu dem Zweck wiederholte ich die Versuche von Millochau mit der Abänderung, daß ich die vorbelichtete Platte dem kontinuierlichen Spektrum der Bogenlampe aussetzte, anstatt Linienspektren zu verwenden. Um die Wirkung des diffusen Lichtes zu eliminieren, wurde vor den Spalt ein Rubinglas gebracht. Zur Orientierung dienten miteinphotographierte Bariumlinien. Die erforderliche Expositionszeit war $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde. Es zeigte sich, daß das Maximum der Wirkung bei der A-Linie liegt, von da nach dem sichtbaren Teil des Spektrums steil und nach dem langwelligen Teil langsam abfällt. Der größte Teil des sichtbaren Rot hat also keine aufhebende Wirkung.*)

Weitere Umkehrungserscheinungen bei aufeinanderfolgender Belichtung mit zwei verschiedenen Mitteln treten auf, wenn die Vorbehandlung mit Röntgenstrahlen, Funkenlicht und Druck erfolgt und mit gewöhnlichem Licht nachbelichtet wird. Die Aufhellung des Röntgenbildes beobachtete zuerst 1899 Villard¹¹⁾. Luther und Uschkoff¹²⁾ stellten in demselben Jahr Versuche über die aufeinanderfolgende Wirkung von Röntgenstrahlen und Tageslicht an und erhielten zwar keine Aufhellung des ersten Eindrucks, aber doch einen unter der Summe der einzelnen Schwärzungen bleibenden Gesamteffekt. Eine Summierung der Schwärzungen trat dagegen ein bei umgekehrter Reihenfolge der Einwirkungen. Sie stellten dann eine mathematische Beziehung auf zwischen Röntgenschwärzung, Tageslichtschwärzung und

*) Das Bequerelphänomen, d. h. die Empfindlichkeitserhöhung für Rotlicht durch Vorbelichtung, bei der also das Rotlicht die Schwärzung vermehrt, ist in letzter Zeit mit dem Herscheleffekt verwechselt worden (Idzerda). Diese Erscheinung findet im sichtbaren Rot und Orange statt und beruht wahrscheinlich auf Änderung des Absorptionsvermögens des Bromsilbers durch die Vorbelichtung.¹⁰⁾

resultierender Schwärzung. Die Diskussion der Formel erscheint überflüssig, da sich aus dem Folgenden ergeben wird, daß eine derartige Beziehung von allgemeiner Gültigkeit auf diesem Wege nicht zu erhalten ist. Von Villard¹¹⁾ rühren noch interessante Versuche über die aufhellende Wirksamkeit des spektral zerlegten Lichtes her. Er konstatierte, daß die Aufhellung in allen Teilen des Spektrums vom Ultrarot bis Ultraviolett mit einem Minimum im Grünen erfolgt.

Die Umkehrung des latenten Druckbildes wurde von Warnercke¹³⁾ beobachtet. Er schrieb mit Hilfe eines abgerundeten Glasstabes unter gelindem Druck, doch ohne die Gelatine zu verletzen, auf die Platte. Die Schriftzüge entwickelten sich schwarz auf hellem Grund. Wurde mit Tageslicht nachbelichtet, so erschienen sie weiß auf schwarzem Grund. Bei umgekehrter Reihenfolge trat stets die Schrift dunkler als der Hintergrund auf.

Die 1899 von Clayden¹⁴⁾ entdeckte Umkehrung des Blitzbildes wurde von Wood näher untersucht, wobei sich herausstellte, daß auch zum Eintreten dieser Erscheinung zwei aufeinanderfolgende Belichtungen nötig sind.

An Stelle des natürlichen Blitzes wandte er das Licht elektrischer Funken an. Seine Resultate sind¹⁵⁾:

1. Die Funkenwirkung wird nur dann umgekehrt, wenn mit gewöhnlichem Licht nachbelichtet wird, und zwar muß die Nachbelichtung um so stärker sein, je intensiver die Vorbelichtung war.
2. Die Erscheinung ist nicht bedingt durch besondere Strahlarten des Funkens. Der spektral zerlegte Funke wird in allen Teilen, die die Platte affiziert haben, umgekehrt.
3. Der ausschlaggebende Faktor ist die kurze Dauer des Funkens. Äußerst kurze Lichtstöße von gewöhnlichem Licht, erhalten durch rotierende Sektoren,

geben dieselbe Erscheinung. Sie beginnt bei $\frac{1}{1000}$ Sek. Einzelbelichtung und wird mit wachsender Kürze (bis $\frac{1}{50000}$) deutlicher.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen stellte Wood¹⁵⁾ die Beziehung zwischen Druck-, Röntgenstrahlen-, Funkenlicht-, und Tageslichtwirkung auf. In der angeführten Reihenfolge vermag jedes Glied die durch eines der vorhergehenden erzeugte Entwicklungsfähigkeit zu vermindern. Vergl. Abbildung I im Anhang.

Um den Widerspruch zwischen Villard und Luther-Utschkoff zu lösen, nahm ich eine Bestimmung der resultierenden Schwärzungen bei variabler Röntgen- und Tageslichteinwirkung vor. Zu dem Zweck wurden Platten (Hüttig-Lloyd) mit ansteigender Menge Röntgenlicht vorbestrahlt und in einem Röhrenphotometer von 10 Feldern mit einer für alle Platten gleichen Menge Tageslicht nachbelichtet. Die Lichtintensitäten der einzelnen Felder des Röhrenphotometers steigen nach der Reihe an:

$$a, a \cdot 2,543^1, a \cdot 2,543^2 \dots$$

$\log it$ ist daher:

$$\log a, \log a + \log 2,543, \log a + 2 \cdot \log 2,543 \dots$$

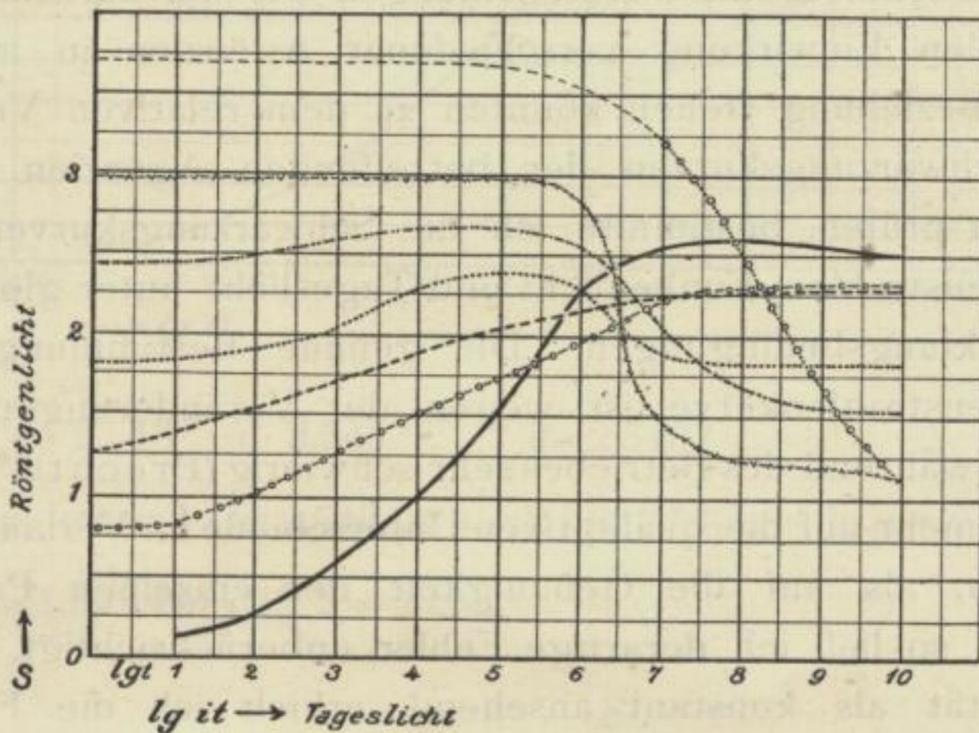
Beim Zeichnen der Kurven ist für $\log a$ ein beliebiger Abstand von der Ordinate gewählt worden und $\log 2,543 = 1$ cm gesetzt worden. Die Entwicklung geschah bei diesen wie auch bei allen folgenden messenden Versuchen mit Metol Hydrochinon.

1. 5 g Metol, 5 g Hydrochinon, 100 g Sulfit, 1000 H₂O
 2. 5% Pottasche
- } 1:1.

Die Entwicklungsdauer betrug 2 Min. Die Resultate sind in Fig. 2 niedergelegt. Es geht daraus hervor, daß verminderter Gesamteffekt einerseits und Aufhellung des ersten Eindrucks andererseits (eine eigentliche Umkehrungs-

erscheinung haben wir immer dann, wenn die resultierende Schwärzung geringer ist als die Schwärzung der Nachbarbelichtung allein) graduelle Unterschiede ein und desselben Phänomens sind, welches in allen Fällen sich darin äußert, daß der Gesamteffekt unter der normalen Summierung bleibt, die

Fig. 2.



$$it = x \cdot 2,543^0, x \cdot 2,543^1 \dots x \cdot 2,543^9$$

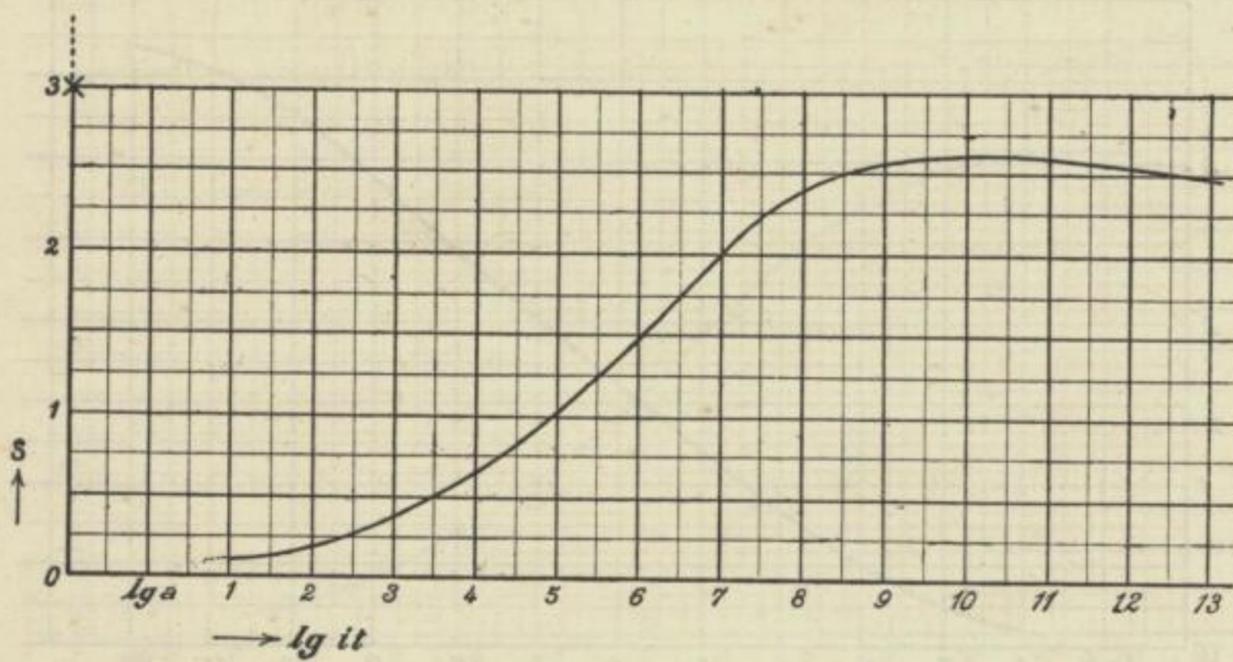
$$\lg it = \lg x, \lg x + \lg 2,543 \dots \lg x + 9 \lg 2,543.$$

$$\lg 2,543 = 1 \text{ cm.}$$

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,12	0,25	0,55	1,14	1,55	2,31	2,56	2,60	2,56	<2,56	
0,81	0,83	1,03	1,27	1,55	1,70	1,95	2,21	2,31	2,31	2,31	2,31
1,27	1,38	1,46	1,65	1,89	2,03	2,11	2,21	2,31	2,31	2,31	2,31
1,80	1,82	1,89	2,03	2,21	2,40	2,31	1,89	1,82	1,82	1,82	1,83
2,43	2,43	2,56	2,56	2,62	2,62	2,56	2,03	1,69	1,55	1,55	1,55
3	3	3	3	3	3	2,91	1,95	1,27	1,27	1,27	1,11
—	—	—	—	—	—	(3,56)	(3,25)	2,55	1,70	1,70	1,14

dann eintreten würde, wenn beide Male Tageslicht von entsprechender d. h. gleiche primäre Schwärzung gebender Intensität eingewirkt hätte. Als weiteres sehr auffälliges Resultat ergibt sich, daß die Röntgenschwärzung einen höheren Wert erreichen kann, als die maximale Tageslichtschwärzung. Diese Tatsache brachte mich auf den Gedanken, daß die verschiedenen Additionserscheinungen bei der aufeinanderfolgenden Einwirkung verschiedener Agenzien in irgend einer Beziehung stehen könnten zu dem relativen Verlauf der Schwärzungskurven der betreffenden Agenzien. Um dies zu prüfen, bestimmte ich die Schwärzungskurven für Röntgenstrahlen, Funkenlicht und Tageslicht unter gleichen Entwicklungsbedingungen. Die genaue Bestimmung der Röntgenstrahlenkurve ist wegen der Veränderungen der Röhre während des Betriebes sehr schwierig (Precht).¹⁶⁾ Da es mir mehr auf die qualitativen Unterschiede im Verlauf der Kurven, als auf die Genauigkeit der einzelnen Punkte ankam, so ließ ich derartige Fehler unberücksichtigt. Die Intensität als konstant ansehend, erhielt ich die Felder durch Variierung der Belichtungszeit. Die Versuchsplatte wurde im Abstand von 20 cm von der Röhre durch Verschieben einer 2,5 mm dicken Bleiplatte ansteigend belichtet. Die Funkenlichtkurven wurden erhalten bei konstanter Intensität (bestimmte Entfernung von konstanter Funkenstrecke einer Leydener Batterie) durch Variierung der Funkenzahl. Es zeigt sich dabei das überraschende Resultat, daß die Kurve je nach dem Abstand d. h. der Intensität eine andere Form annimmt. Daß hierbei die Absorption der kurzwelligen Strahlen durch die Luftschicht keine prinzipielle Rolle spielt, ließ sich durch Zwischenschalten einer Glasplatte zeigen. Die einzelnen Kurven zeigt Fig. 3^I bis 3^{IV}. Die Röntgen- und Funkenlichtmengen wurden nach der Reihe

Fig. 3^I Tageslicht.



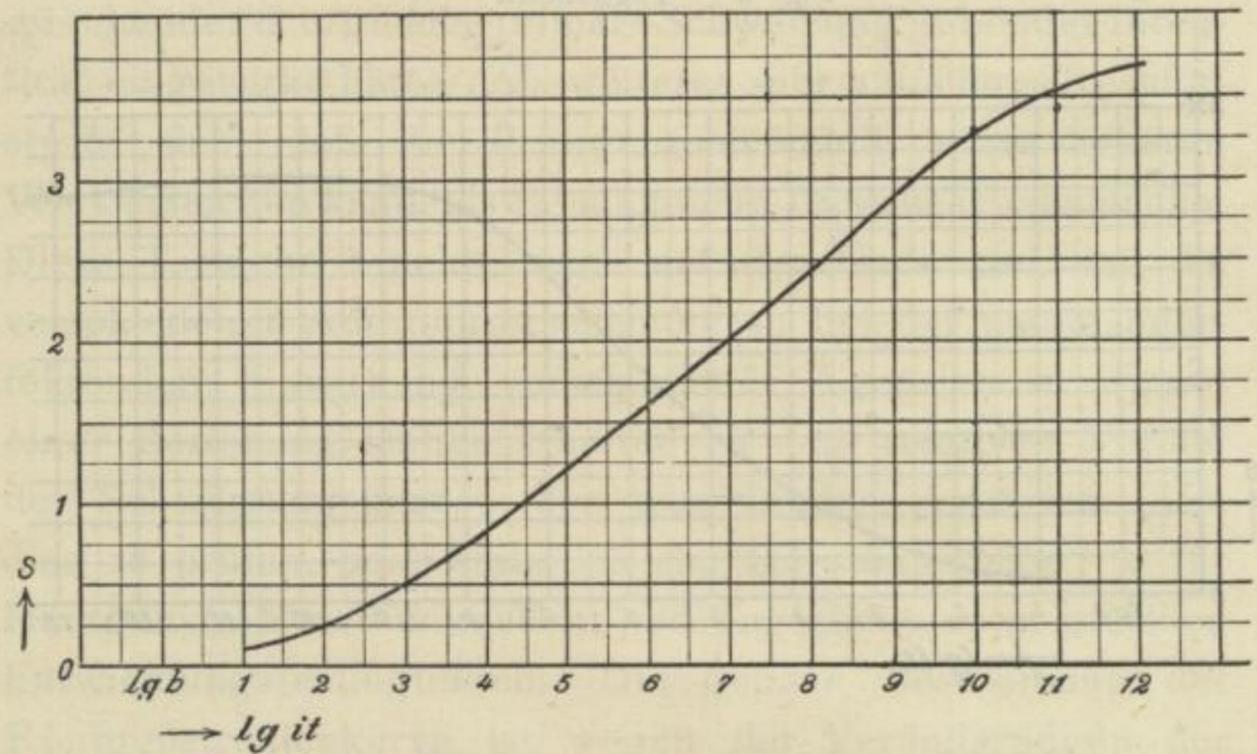
$$it = a, a \cdot 2,543^1, a \cdot 2,543^2 \dots a \cdot 2,543^9$$

$$\lg it = \lg a, \lg a + 1 \cdot \lg 2,543, \lg a + 2 \cdot \lg 2,543 \dots \lg a + 9 \cdot \lg 2,543$$

$$\lg 2,543 = 1,34 \cdot \text{cm} \cdot (\lg 2 = 1 \text{ cm})$$

	<i>S</i>
1	0,12
2,34	0,25
3,68	0,55
5,02	1,14
6,36	1,55
7,70	2,31
9,04	2,56
10,48	2,60
11,82	2,56
13,16	< 2,56

Fig. 3^{II} Röntgenstrahlen.



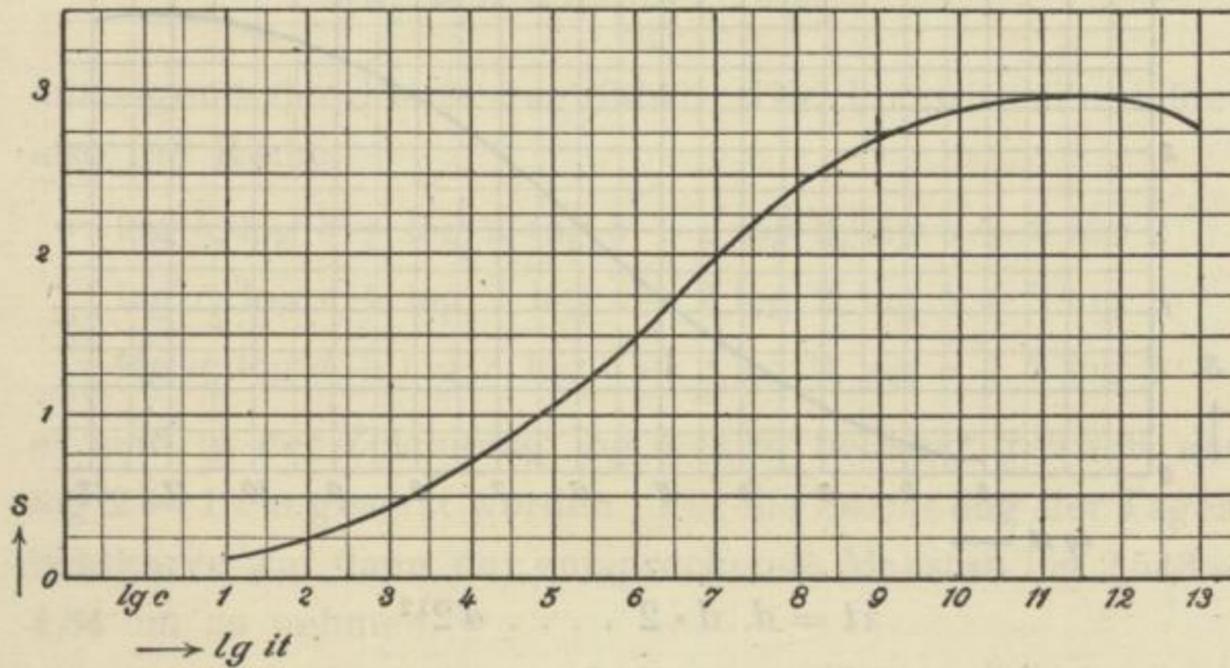
$$it = b, b \cdot 2^1, b \cdot 2^2 \dots b \cdot 2^{11}$$

$$\lg it = \lg b, \lg b + 1 \cdot \lg 2, \lg b + 2 \cdot \lg 2 \dots \lg b + 11 \cdot \lg 2$$

$$\lg 2 = 1 \text{ cm.}$$

1	0,1
2	0,25
3	0,50
4	0,80
5	1,21
6	1,60
7	1,96
8	2,43
9	2,91
10	3,25
11	3,56
12	> 3,56

Fig. 3^{III} Funkenlicht,
große Intensität, geringe Funkenzahl.



$$it = c, c \cdot 2, c \cdot 2^2, c \cdot 2^3 \dots c \cdot 2^{12}$$

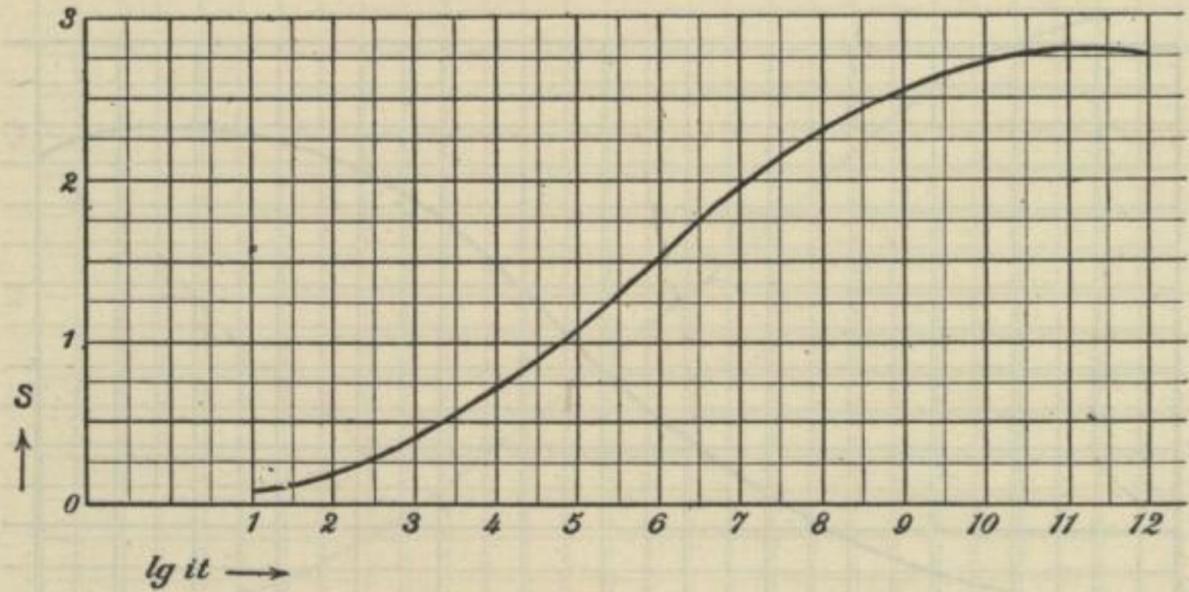
$$\lg it = \lg c, \lg c + \lg 2 \dots \lg c + 12 \lg 2:$$

$$\lg 2 = 1 \text{ cm.}$$

	<i>S</i>
1	0,10
2	0,25
3	0,36
4	0,72
5	1,07
6	1,61
7	1,96
8	2,40
9	2,74
10	2,8
11	3
12	3
13	2,8

Volmar.

Fig. 3^{IV} Funkenlicht,
geringe Intensität, größere Zahl.



$$it = d, d \cdot 2 \dots d 2^{12}$$

$$\lg it = \lg d, \lg d + \lg 2 \dots$$

$$\lg 2 = 1 \text{ cm.}$$

1	0,08
2	0,20
3	0,42
4	0,75
5	1,08
6	1,66
7	1,98
8	2,3
9	2,55
10	2,72
11	2,8
12	2,75

$$(it)_1, = b, b \cdot 2, b \cdot 2^2, b2^3 \dots$$

$$(it)_2, = c, c \cdot 2, c \cdot 2^2, c2^3 \dots$$

$$(it)_3, = d, d \cdot 2, d \cdot 2^2, d2^3 \dots$$

ansteigend der Platte zugeführt. Die Logarithmen bilden also die Reihe

$$\log b, \log b + \log 2, \log b + 2 \log 2, \log b + 3 \log 2$$

$$\log c, \log c + \log 2, \log c + 2 \log 2, \log b + 3 \log 2$$

$$\log d, \log d + \log 2, \log d + 2 \log 2, \log b + 3 \log 2$$

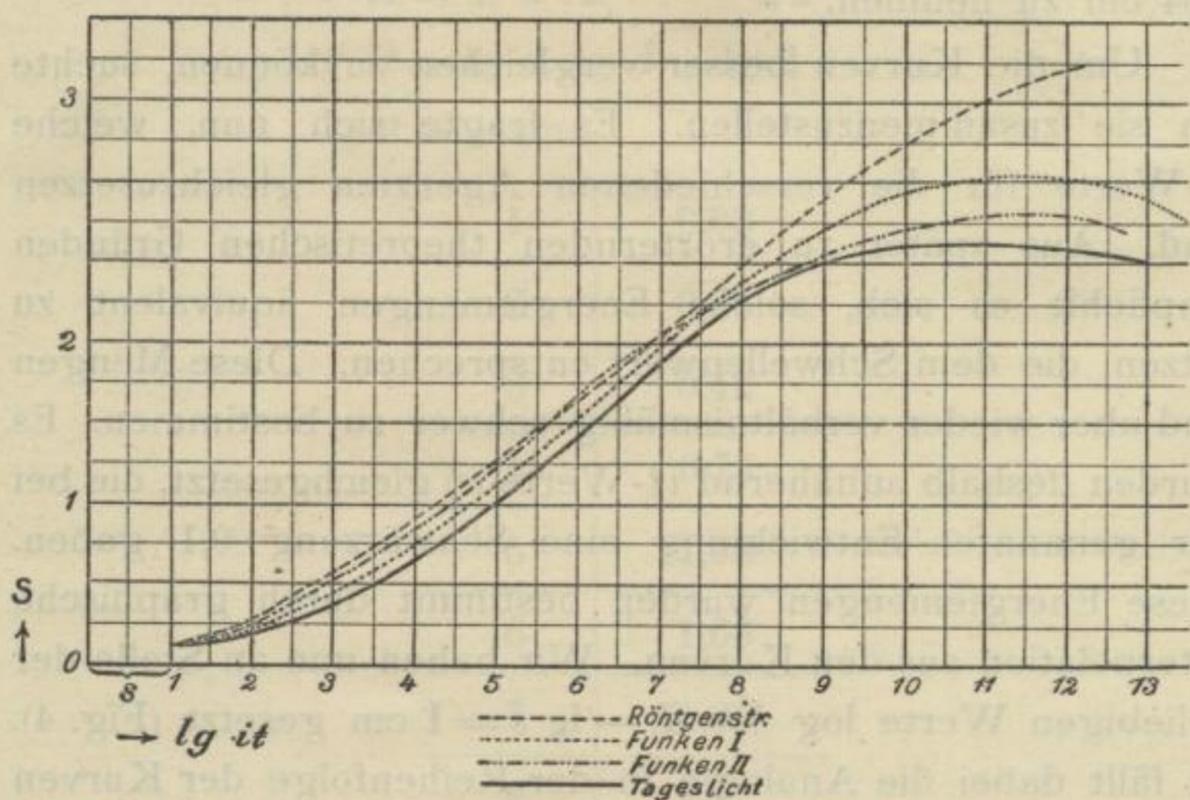
es sind in der Zeichnung $\log b$ (c, d) beliebig gewählt und $\log 2 = 1$ cm gesetzt worden. Für die Zeichnung der Tageslichtkurve war dann der entsprechende Maßstab $\log 2,543 = 1,34$ cm zu nehmen.

Um die Kurven besser vergleichen zu können, suchte ich sie zusammenzustellen. Es fragte sich nun, welche *it*-Werte für die verschiedenen Agenzien gleichzusetzen sind. Aus später zu erörternden theoretischen Gründen empfiehlt es sich, solche Energiemengen äquivalent zu setzen, die dem Schwellenwert entsprechen. Diese Mengen sind aber wieder verhältnismäßig schwer zu bestimmen. Es wurden deshalb annähernd *it*-Werte (*s*) gleichgesetzt, die bei der genannten Entwicklung eine Schwärzung 0,1 gaben. Diese Energiemengen wurden bestimmt durch graphische Interpolation aus den Kurven. Wir haben nun an Stelle der beliebigen Werte $\log b$ (c, d) — $\lg s = 1$ cm gesetzt (Fig. 4). Es fällt dabei die Analogie in der Reihenfolge der Kurven für die drei Agenzien mit der Woodschen Reihe auf.

Ob die Beziehung tatsächlich besteht, läßt sich durch Bestimmung der Druckschwärzungskurve bestimmen. Wegen der großen experimentellen Schwierigkeit habe ich von einer genauen Bestimmung absehen müssen. Von Schaum sind Druckschwärzungsmessungen ausgeführt worden, die aber,

da sie an Bromsilberpapier vorgenommen wurden, nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Dagegen war leicht zu konstatieren, daß das Druckschwärzungsmaximum sehr hoch liegt, sodaß man mit einiger Wahrscheinlichkeit einen noch steileren Verlauf der Druckschwärzungskurve annehmen kann. Eine weitere Prüfung ergibt die Betrachtung, daß Funkenlicht von steilerer Schwärzungskurve mit ebensolchem von flacherer Kurve einen verminderten Gesamteffekt geben müsse. Dies erwies sich als zutreffend; starkes Funkenlicht von geringer Zahl zeigte bei folgender Einwirkung von schwachen Funken größerer Zahl Verminderung des Effektes.

Fig. 4.



Wir dürfen also den Satz aussprechen:

1. Die Wirkung einer Energieart auf eine photographische Platte gibt bei darauffolgender Addition einer anderen Energieart, deren Schwärzungskurve flacher verläuft, einen Effekt, der unter der

normalen Summierung entsprechenden Mengen derselben Energieart bleibt.

Umgekehrt werden wir nun den relativen Verlauf der Schwärzungskurven für zwei verschiedene Agenzien durch Bestimmung der Addition der beiden Wirkungen bei verschiedener Reihenfolge bestimmen können. Diese Probe ist im allgemeinen viel genauer und leichter zu bewerkstelligen als der direkte Vergleich der Kurven. Aus der Beobachtung von Englisch¹⁷⁾, daß die resultierende Schwärzung bei der Aufeinanderfolge von intermittierender und kontinuierlicher Belichtung geringer ausfällt als bei der umgekehrten Reihenfolge, dürfen wir also schließen, daß die Änderung der Schwärzungskurve schon bei den von ihm angewandten langsamen Intermittenzen beginnt und mit wachsender Kürze der Einzelbelichtung kontinuierlich ansteigt. Versuche über die wechselseitige Addition von Röntgenstrahlen zeigten, daß die Wirkung von Röntgenstrahlen größerer Intensität einem steileren Kurvenverlauf entspricht als die Wirkung schwacher Strahlen. Dieses Resultat macht den Widerspruch der verschiedenen Forscher über die Existenz von Röntgensolarisation erklärlich.

Es war nun ohne weiteres anzunehmen daß die Größe des resultierenden Effekts bei gleichartiger Nachbelichtung z. B. mit Tageslicht verschieden ausfallen werde bei gleichwertiger (d. h. gleiche Schwärzung gebender) Vorbelichtung mit Energiearten, für die der Schwärzungskurvenverlauf verschieden ist. Um dies zu prüfen wurde eine Platte teils mit Röntgenlicht und teils mit Funkenlicht bis zur gleichen Schwärzung vorbelichtet, und mit der gleichen Menge Tageslicht nachbestrahlt. Die Aufhellung im Röntgenfeld war am größten. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die Platten zur Hälfte mit Röntgenlicht, zur anderen Hälfte mit Funkenlicht stufenweise vorbelichtet wurden,

sodann senkrecht dazu ein beide Plattenhälften teilweise bedeckender Tageslichtstreifen zuaddiert wurde. Dann wurden Felder gleicher primärer Schwärzung ausgesucht und auf deren Fortsetzung die resultierenden Schwärzungen bestimmt. Analoge Unterschiede ergaben sich bei gleichwertiger Vorbelichtung mit verschieden starkem Funkenlicht, sodaß wir weiteres allgemeine Resultat haben:

2. Gleichwertige Wirkungen, erhalten durch verschiedene Energiearten, ergeben bei gleicher Nachbelichtung dann die geringste resultierende Schwärzung, wenn die Schwärzungskurven die größte Verschiedenheit zeigen.

Da sich nun gezeigt hat, daß Röntgenstrahlen verschiedenen Kurvenverlauf ergeben können, so ist die Röntgenschwärzung kein Kriterium für den Zustand der Platte, eine allgemeingültige Beziehung zwischen Röntgenlichtschwärzung, Tageslichtschwärzung und resultierender Schwärzung besteht also nicht (vergl. Seite 9 unten).

II. Teil.

Damit sind die Verhältnisse, soweit sie rein experimenteller Natur sind, festgelegt. Die Zurückführung der beobachteten Erscheinungen auf bekannte chemische und physikalische Vorgänge wird mit derselben Unsicherheit behaftet sein, die der Erklärung des photographischen Prozesses bisher noch eigen ist. Was die Erklärung der Solarisation anlangt, so ist sie vielfach versucht worden, ohne daß eine einzige Erklärung vollständig befriedigend und sicher begründet wäre. Schaums Versuche an bindemittelfreien Schichten¹⁸⁾ beweisen, daß die Solarisation im Verhalten des Bromsilbers allein begründet ist, daß also alle Erklärungen, die sekundäre Prozesse (Entwicklungsverzögerung durch Gerbung der Gelatine) herbeiziehen, außer Betracht kommen. Das Auftreten der Solarisation an primär fixierten und dann physikalisch entwickelten Platten¹⁹⁾ beweist, daß es sich um eine Strukturänderung des Bromsilbers nicht handeln kann, sondern daß tatsächlich eine Verminderung des keimbildenden Produktes eingetreten ist. Es bleiben dann noch zwei Möglichkeiten. Die entwicklungsfähige Substanz hat sich wieder in Bromsilber zurückverwandelt, oder es hat sich durch weitere Bromgabe ein neues Produkt ohne Keimeigenschaften gebildet. Die erste Möglichkeit wird noch angenommen (Idzerda),²⁰⁾ vermag aber folgenden Tatsachen nicht zu entsprechen. Die direkt sichtbare Schwärzung der Platte weist auf eine

kontinuierliche Zersetzung hin. Sodann und vor allen Dingen läßt sich durch Oxydationsmittel, Bromwasser, Chromsäure, Persulfat etc. die Solarisation aufheben.²¹⁾ Es zeigen beim Entwickeln nach der oxydierenden Behandlung die Stellen größter Lichtwirkung auch die größte Schwärzung. Diesen Tatsachen genügt zur Zeit nur die von Schaum²⁴⁾ und Trivelli²³⁾ gegebene Erklärung, die auf der Annahme zweier Subhaloide beruht, von denen das höhere (α) entwicklungsfähig, das niedere (β) unentwicklungsfähig ist.

Die von Schaum²⁴⁾ gemachte Annahme eines dritten im Induktionsstadium auftretenden Subhaloids möge, da zur Erklärung der Unterexposition noch andere Möglichkeiten gegeben sind, weggelassen werden. Die Verhältnisse stellen sich dann folgendermaßen dar. Die Schwärzung einer Platte nach dem Entwickeln ist bekanntlich proportional der vorhandenen Silbermenge, kann also auch proportional gesetzt werden der Quantität keimfähiger Substanz. Die Schwärzungskurve der Platte stellt also gleichzeitig die Abhängigkeit der Menge α -Produkt von der Lichtwirkung it dar. Nun hat die Kurve einen ansteigenden Ast, ein Maximum und einen absteigenden Ast, eine Form, die der Zeit-Konzentrationskurve des mittleren Produktes B einer im homogenen System verlaufenden Folgereaktion von der Form $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ entspricht. Unter der Voraussetzung, daß wir das einzelne Bromsilberkorn als homogenes System²⁵⁾ anzusehen haben, können wir das Massenwirkungsgesetz anwenden. An Stelle der Reaktionszeit haben wir Lichtmenge $i \cdot t = \varepsilon$ (Exposition) zu setzen. In einem beliebigen Zeitpunkt seien die Konzentrationen von $A = C_a$ von $B = C_\alpha$ und von $C = C_\beta$. Die Anfangskonzentrationen von B und C sind 0. Die von A setzen wir gleich 1. Dann ist²⁶⁾

$$C_a + C_\alpha + C_\beta = 1.$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die einzelnen Reaktionen ergibt:

$$1. \quad -\frac{dC_a}{d\varepsilon} = k_1 \cdot C_a; \quad 1a. \quad C_a = e^{-k_1 \varepsilon}$$

$$2. \quad \frac{dC_\beta}{d\varepsilon} = k_2 C_\alpha; \quad 3. \quad \frac{dC_\alpha}{d\varepsilon} = k_1 \cdot C_a - k_2 \cdot C_\alpha.$$

Setzen wir in Gleichung 3. für C_a aus 1a den Wert $e^{-k_1 \varepsilon}$ ein, so ergibt sich:

$$\frac{dC_\alpha}{d\varepsilon} + k_2 \cdot C_\alpha = k_1 \cdot e^{-k_1 \varepsilon}.$$

Diese Gleichung liefert bei der Integration

$$C_\alpha = K' e^{-k_2 \varepsilon} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_1 \varepsilon};$$

$$\text{für } \varepsilon = 0; \text{ ist } C_\alpha = 0; \quad K' = \frac{k_1}{k_1 - k_2}$$

$$C_\alpha = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \varepsilon} - e^{-k_2 \varepsilon}).$$

C_α ist proportional S also ist

$$I. \quad S = K \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \varepsilon} - e^{-k_2 \varepsilon})$$

Wir haben nun zunächst zu untersuchen, wie sich eine Änderung im Verlauf der Schwärzungskurve bei verschiedenen Agenzien im Sinne dieser Theorie darstellt. Die Röntgen- und Funkenlichtkurven hatten ein höheres Maximum ergeben als die Tageslichtkurve. Die Bedingung des Maximums²⁷⁾ von C_α ergibt sich aus

$$\frac{dC_\alpha}{d\varepsilon} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-\varepsilon k_2} - k_1 \cdot e^{-\varepsilon k_1}),$$

zu

$$II. \quad \varepsilon = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$$

Im Anfang der Reaktion tritt allein der Vorgang $A \longrightarrow B$ auf.²⁸⁾ Mit einiger Annäherung dürfen wir diesen Zeitraum ausdehnen bis zu dem Punkte, wo die erste Spur α -Produkt nachweisbar ist, sintemal die Keimfähigkeit die empfindlichste Reaktion ist. Dieser Punkt ist aber der Schwellenwert der Platte. Es ist also berechtigt, diejenigen Röntgen-, Funken- und Tageslichtmengen äquivalent zu setzen, die dem Schwellenwert entsprechen. Diese Überlegung rechtfertigt die vorher schon gemachte Zusammenstellung der Kurven Fig. 3 durch Vereinigung der Anfangsstücke. Bezeichnet k_1 die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion $A \longrightarrow B$ für Röntgenlicht, k'_1 dieselbe für Tageslicht, ferner Ca_s die B -Konzentration beim Schwellenwert und ε_s die zur Erreichung des Schwellenwertes nötige Energiemenge, so ist:

$$\begin{aligned} Ca_s &= 1 - e^{-\varepsilon k_1}; & \text{also ist } k_1 &= k'_1 \\ Ca_s &= 1 - e^{-\varepsilon k'_1}; \end{aligned}$$

Setzt man $\frac{k_2}{k_1} = r$ in Gleichung II ein, so wird

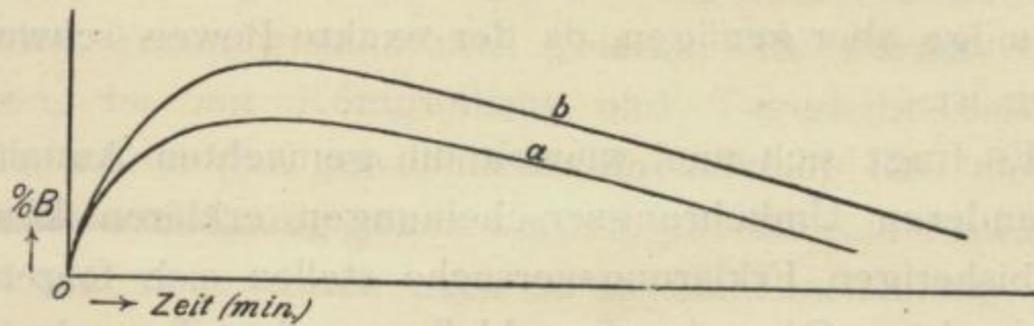
$$\varepsilon = \frac{\ln r}{(r-1)k_1}$$

Setzen wir diesen Wert für ε in Gleichung I ein, so ergibt sich:

$$S_{\text{maxim.}} = K \frac{1}{r-1} \left(e^{-\frac{\ln r}{r-1}} - e^{-r \frac{\ln r}{r-1}} \right)$$

Die Größe des Maximums ist also lediglich abhängig vom Verhältnis der Größen k_1 und k_2 und zwar liegt das Maximum um so höher je kleiner $r = \frac{k_2}{k_1}$ ist. Den Verlauf der Kurven für verschiedene $\frac{k_2}{k_1}$ Werte zeigt Fig. 5. Da sich nun ergeben hatte, daß die Kurven für Druck, Röntgen-

Fig. 5.



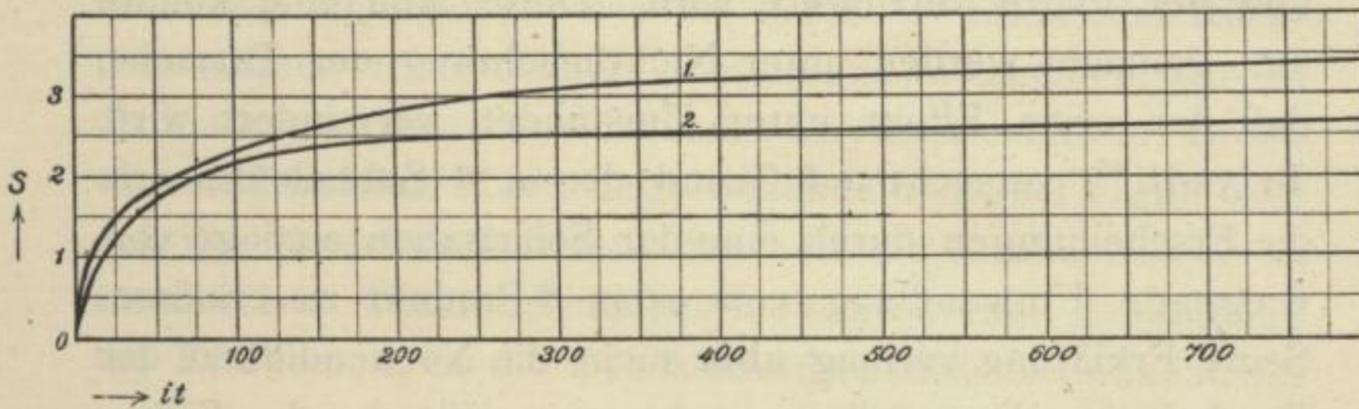
$$\frac{k_{2a}}{k_{1a}} > \frac{k_{2b}}{k_{1b}}$$

strahlen, Funkenlicht und Tageslicht in der genannten Reihenfolge immer flacher verlaufen (Fig. 6), so schließen wir:

$$k_2 \text{ Druck} < k_2 \text{ Röntgenlicht} < k_2 \text{ Funkenlicht} < k_2 \text{ Tageslicht.}$$

Aus den Vergleich der Kurven ergibt sich, daß im aufsteigenden Ast der Kurven bei gleichen C_α -Werten die

Fig. 6.



1. Röntgenlichtkurve (ansteigender Ast)
2. Tageslichtkurve " "

zugehörigen ε -Werte um so kleiner sind, je steiler die Kurven verlaufen. Da die β -Konzentrationen mit ε kontinuierlich zunehmen, so sind diese verschieden für Punkte gleicher α -Konzentration und zwar um so kleiner, je steiler die Kurven verlaufen. Wir haben also bei Platten gleicher Schwärzung durch Druck, Röntgenstrahlen, Funken- und Tageslicht in der genannten Reihe ansteigende β -Kon-

zentrationen. Diese Überlegung ist allerdings nicht einwandfrei, möge aber genügen, da der exakte Beweis schwer zu führen ist.

Es fragt sich nun, wieweit die gemachten Annahmen die anderen Umkehrungserscheinungen erklären können. Die bisherigen Erklärungsversuche stellen sich folgendermaßen dar. Claudet⁷⁾ schloß aus der Tatsache, daß die vorbelichtete und mit Rotlicht behandelte Platte wieder aufnahmefähig geworden war, auf eine Regeneration des Bromsilbers durch langwelliges Licht. Villard¹¹⁾ machte dieselbe Annahme für die Wirkung des Tageslichts auf eine mit X-Strahlen behandelte Platte. Eine solche vermag nach Röntgen- und Tageslichteinwirkung wieder ein Röntgenbild (nicht aber ein Tageslichtbild) aufzunehmen. Wood, Precht, Lüppo-Cramer³¹⁾ nehmen an, daß durch die Wirkung des ersten Agens' die Empfindlichkeit der Platte verringert wird. Diese Annahme konnte nur gemacht werden unter Nichtbeachtung der Tatsache, daß der erste Effekt unter Umständen vermindert wird. Trivelli²³⁾ versucht auf Grund der α , β Subhaloidtheorie die Erscheinungen durch eine der Solarisation analoge vorwiegende Umwandlung von α - in β -Produkt zu erklären. Seine Erklärung vermag aber nicht die Notwendigkeit der Erscheinung darzustellen, sondern sie läßt ihr die Eigenschaft des Zufälligen. Lüppo-Cramer hat zur Erklärung der Erscheinungen eine mechanische Veränderung (Zerstäubung des Kornes) angenommen. Es ist nicht recht einzusehen, wieso eine solche die Aufhellung erklären kann; man könnte höchstens daran denken, daß durch die Entfernung der Bromsilberteilchen von den Keimen die Zufuhr der konzentrierten Silberlösung, die aus dem Bromsilber durch den Entwickler gebildet ist, verlangsamt wird, und so das Wachsen der Silberteilchen langsamer erfolgt. Der

Effekt müßte dann ausbleiben beim Entwickeln nach dem Fixieren, da alsdann die von außen zugeführte Silberlösung zu allen Teilen gleichschnell gelangt. Es wurden daher Platten, die mit Röntgenlicht und Tageslicht bestrahlt worden waren (bei gewöhnlicher Entwicklung also die Umkehrungserscheinung geben würden) physikalisch entwickelt. Die Phänomene traten auch so in die Erscheinung. Die Erklärungsmöglichkeiten durch Hinzuziehung der Gelatine wurden durch Versuche an bindemittelfreien Schichten ausgeschlossen. Die Platten wurden nach der Vorschrift Schaum-Braun¹⁸⁾ hergestellt und entwickelt. Hierbei ergab sich kein prinzipieller Unterschied gegenüber Gelatineplatten. Jedoch trat die Röntgen- und Funkenbild-Aufhellung durch Tageslicht nicht in gleichem Maße in die Erscheinung, sodaß der Gelatine immerhin ein gewisser Einfluß zuzuschreiben ist. Ich sehe also zunächst für die Entwicklungsfähigkeitsverminderung nur die beiden Möglichkeiten: Umwandlung in β -Produkt wie bei der Solarisation oder Rückverwandlung in Bromsilber. Um dies zu entscheiden, wurden die Platten vor dem Entwickeln mit Oxydationsmitteln: Bromwasser, Persulfat, Chromsäure behandelt. Dabei ergab sich, daß der Herscheleffekt von den anderen Erscheinungen zu trennen ist. Während nämlich die oxydierende Behandlung die Erscheinungen der Druck-Röntgenstrahlen-Funkenlichtaufhellung aufzuheben vermag, bleibt die Rotlichtaufhellung bestehen. Das entstandene unentwicklungsfähige Produkt ist also im ersten Fall β -Produkt, im letzten Fall AgBr. Die alte Claudetsche Erklärung für den Herscheleffekt erwies sich also als richtig. Eine Möglichkeit, die oxydierende Wirkung des Rotlichts zu prüfen, ergab die Überlegung, daß in diesem Falle β -Produkt durch Rotlicht sich in α -Produkt überführen lassen müsse. Dies erwies sich als zutreffend. Auf einer solarisierend vorbelichteten Platte erzeugte Rotlicht

wieder eine deutliche Schwärzung. Daß es sich um eine Rückverwandlung handelt, ergab eine nochmalige Tagesnachbelichtung. Es zeigte dann das von Tageslicht + Rotlicht + Tageslicht getroffene Feld stets eine größere Schwärzung, also einen geringen Solarisationsgrad, als das nur von 2maligem Tageslicht getroffene Feld. Zur Feststellung des wirksamen Spektralgebietes wurden zwei Spektren untereinander auf einer zur Hälfte normal, zur Hälfte solarisierend vorbelichteten Platte aufgenommen. Es zeigte sich, daß die Überführung von $\alpha \rightarrow \text{AgBr}$ und von $\beta \rightarrow \alpha$ in demselben Spektralgebiet erfolgt. Damit ist auch die Erklärung gefunden, weshalb der Herscheleffekt bei normal vorbelichteten Platten deutlicher auftritt als bei stark belichteten. Im letzteren Fall ist die β -Konzentration erheblich größer, sodaß die Reaktionen $\alpha \rightarrow \text{AgBr}$ und $\beta \rightarrow \alpha$ mit annähernd gleichen Geschwindigkeiten vor sich gehen, es ändert sich C_α dabei nicht. Da aber C_β abgenommen hat, so muß nach einer Chromsäurebehandlung die Erscheinung wieder auftreten. Das ließ sich auch zeigen; schwache Chromsäurebehandlung oder verzögerte Entwicklung ließen in diesem Fall den Herscheleffekt erscheinen. Am schönsten müßte das Phänomen bei einer Schicht, die kein oder wenig β -Produkt enthält, sich zeigen. Nach unseren Betrachtungen haben wir nun in einer mit X-Strahlen behandelten Platte eine solche vor uns. Auf einer derartig behandelten Platte ist die Rotlichtaufhellung tatsächlich viel deutlicher (vergl. Anhang, Tafel III). Daß es sich um einen Herscheleffekt ($\alpha \rightarrow \text{AgBr}$) handelt und nicht um die gewöhnliche Röntgenstrahlen-Tageslicht-Aufhellung ($\alpha \rightarrow \beta$) ergibt die Chromsäurebehandlung. Der Effekt wird nicht umgekehrt. Druck und Funkenlicht verhalten sich analog wie Röntgenstrahlen.

Die Erklärung der anderen Umkehrungserscheinungen

bietet erheblich größere Schwierigkeiten. Wir hatten gefunden, daß bei 2 Platten, die mit X-Strahlen (1) beziehungsweise Tageslicht (2) bis zur gleichen Schwärzung vorbe-lichtet, und die beide mit der gleichen Menge Tageslicht nachbelichtet wurden, die Wirkung des letzteren sich ver-schieden äußert. In beiden Fällen besteht die Tageslicht-wirkung darin, daß sich α - und β -Produkt bilden. Die auf der zweiten Platte gebildete und zersetzte α -Menge ent-spricht der normalen Addition der Schwärzungen. Da die resultierende Schwärzung auf der 1. Platte hinter dieser zurückbleibt, so ist die hier vorhandene α -Menge kleiner. Die Chromsäurebehandlung hatte ergeben, daß die auf 1 gebildete β -Menge größer ist. Der Unterschied der mit verschiedenen Agenzien bis zu gleicher Schwärzung vorbe-handelten Platte beruht nach unseren Betrachtungen auf verschiedenem β -Gehalt. Bei Platten mit geringem β -Ge-halt verläuft bei Einwirkung von Tageslicht die Reaktion $\alpha \rightarrow \beta$ demnach schneller als bei höherem β -Gehalt. Diese Tatsache deutet auf eine Umkehrbarkeit der Reaktion hin; doch dem steht die Beobachtung entgegen, daß das latente Bild nicht oder nur sehr langsam zurückgeht. Das frei-geordnete Brom ist also entweder an die Gelatine ge-bunden oder es reagiert nicht mit dem Zersetzungsprodukt. Offenbar wird beides der Fall sein; das Brom wird zum Teil wegdiffundiert oder von der Gelatine absorbiert sein, zum Teil wird es am Bromsilber adhärieren. Dieses freie Brom scheint mit dem Subhaloid nicht zu reagieren. Be-achtet man, daß sich das Brom unter sehr geringem Druck befindet (gleich der Adhäsionskraft) und daß trockenes Brom mit Silber nur sehr langsam Bromsilber bildet, so er-scheint diese Annahme plausibel. Die Reaktionsgeschwindig-keit läßt sich nun durch Wasser erhöhen. Tatsächlich be-obachtet man ein Zurückgehen des latenten Bildes beim

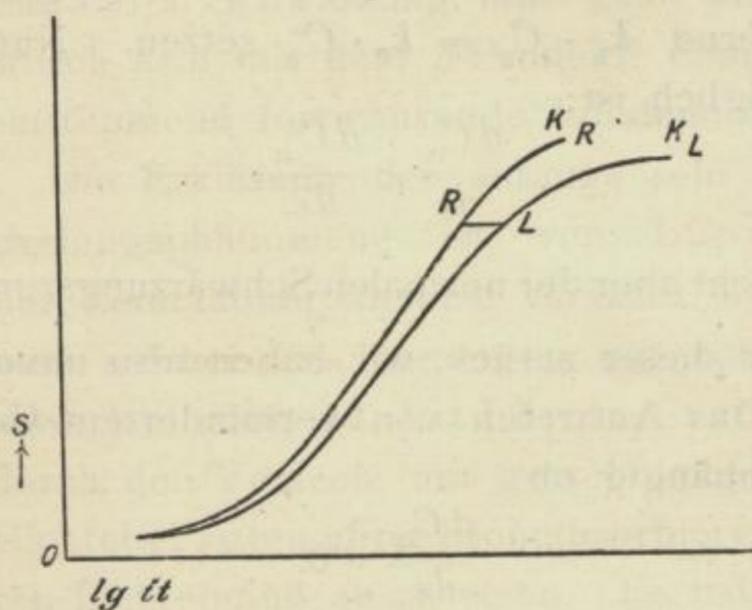
Wässern vor der Entwicklung, vornehmlich bei stärkerer Belichtung, also bei größerer Bromabspaltung. Die die Solarisation abschwächende Wirkung verdünnter Entwickler könnte auch damit zusammenhängen. Es war nun möglich, daß Licht ebenfalls eine beschleunigende Wirkung ausübt. Es wäre dann der Vorgang während der Belichtung umkehrbar. Das Verdunkeln würde analog einem Abschrecken sein. Die direkte Prüfung dieser Möglichkeit geht nicht an, da α - und β -Produkt nicht herstellbar sind. Ließe es sich aber zeigen, daß die Bildung von AgBr aus Ag und Br durch Licht beschleunigt wird, so wird mit großer Wahrscheinlichkeit auch obige Reaktion in demselben Sinne beeinflußt werden. Dies ließ sich nun nachweisen. Im Interesse der zusammenhängenden Darstellung werden die Versuche gesondert beschrieben werden. Es ließ sich ferner zeigen, daß Bromsilber, welches bei einem bestimmten Bromdruck durch starkes Licht teilweise zersetzt ist, sich bei geringerer Lichtintensität bedeutend schneller wieder mit Brom verbindet als im Dunkeln. Wir müssen also die Silberhaloidzersetzung als einen während der Belichtung umkehrbaren Vorgang betrachten. Den Druck des adhärierenden Broms können wir als konstant ansehen und ihn in die Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 für die rückläufigen Reaktionen ($\alpha \rightarrow \text{AgBr}$; $\beta \rightarrow \alpha$) mit einschließen. Die Reaktionsgleichung für C_α nimmt dann folgende Form an:

$$\frac{dC_\alpha}{d\varepsilon} = k_1 C_\alpha - k_2 \cdot C_\alpha - k_3 C_\alpha + k_4 C_\beta$$

Die Auflösung dieser Gleichung nach C_α stößt auf erhebliche Schwierigkeiten und ist auch nicht erforderlich, da sich die Verhältnisse in einfacher Weise ohne dies erläutern lassen. Es fragt sich zunächst, wie wir unsere Betrachtungen, die auf Grund der Reaktionsgleichung für den einseitig ver-

laufenden Vorgang angestellt wurden, abzuändern haben. Für die kontinuierliche Einwirkung eines Agens wird sich, da das Brom entweicht, sobald sein Druck einen gewissen kleinen Betrag übersteigt, der Vorgang praktisch als einfach verlaufend betrachten lassen. Anders ist es dagegen bei der Vergleichung von Reaktionskurven für verschiedene Energiearten. Die Verschiedenheiten im Verlauf der Kurven können durch einzelne oder gleichzeitige Änderungen von k_2 , k_3 und k_4 hervorgerufen werden. Da vorläufig keine

Fig. 7.



Möglichkeit zur Entscheidung dieser Frage gegeben ist, so ist das frühere Resultat, daß es sich um Änderungen von k_2 handelt, beibehalten worden, da sich so die Verhältnisse einfach und übersichtlich darstellen lassen.

Auf den Kurven K_R (Röntgenstrahlen) und K_L (Tageslicht) (Fig. 7) sind R und L Punkte gleicher Schwärzung. Die Konzentrationen von AgBr, α und β seien in R : C_a , C_α und C_β in L : C'_a , C'_α und C'_β . Dann ist:

$$C_a > C'_a$$

$$C_\alpha = C'_\alpha$$

$$C_\beta < C'_\beta$$

Lassen wir nun eine kleine Menge Tageslicht einwirken, so sind die Änderungen der α -Konzentrationen gegeben durch:

$$\frac{dC_\alpha}{d\varepsilon} = k_1 C_a - (k_2 + k_3) C_\alpha + k_4 C_\beta;$$

$$\frac{dC'_\alpha}{d\varepsilon} = k_1 C'_a - (k_2 + k_3) C'_\alpha + k_4 C'_\beta.$$

Nun kommt im Anfang der Zersetzung eine kleine Änderung von C_a nicht erheblich in Betracht, was aus dem geradlinien Anstieg der Schwärzungskurve hervorgeht. Erst nahe beim Maximum macht sie sich bemerklich. Wir können also annähernd $k_1 \cdot C_a = k_1 \cdot C'_a$ setzen. Nun ist aber $C_\beta < C'_\beta$, folglich ist:

$$\frac{dC_\alpha}{d\varepsilon} < \frac{dC'_\alpha}{d\varepsilon}.$$

$\frac{dC'_\alpha}{d\varepsilon}$ entspricht aber der normalen Schwärzungszunahme. $\frac{dC_\alpha}{d\varepsilon}$ bleibt hinter dieser zurück, wir haben also unvollkommene Addition. Das Auftreten von vermindertem Gesamteffekt ist davon abhängig ob

$$\frac{dC_\alpha}{d\varepsilon} > \frac{dC'_\alpha}{d\varepsilon} \text{ oder } < 0.$$

Ebenso läßt sich zeigen, daß

$$\frac{dC_\beta}{d\varepsilon} > \frac{dC'_\beta}{d\varepsilon}.$$

Tatsächlich ist aber auch

$$k_1 C_a > k_1 \cdot C'_a.$$

Es verlaufen also bei einer mit Röntgenstrahlen usw. vorbehandelten Platte beide Reaktionen $\text{AgBr} \rightarrow \alpha$ und $\alpha \rightarrow \beta$ mit erhöhter Geschwindigkeit. Die Folge davon wird sein, daß sie sich sehr bald in einem höheren Zersetzungszustand befinden wird, als eine nicht vorbestrahlte Platte. Dies ist schon längst an der direkt sichtbaren Veränderung

beobachtet worden, ohne daß die Erklärung gefunden wäre. Villard, Luther-Uschkoff¹²⁾, Lüppo-Cramer³¹⁾ fanden, daß eine mit Röntgenstrahlen beziehungsweise Funkenlicht teilweise behandelte Platte sich am Tageslicht an den vorbestrahlten Stellen beträchtlich dunkler färbt. An einigen Platten treten auch Farbverschiedenheiten auf. Es gelang mir dieselbe Erscheinung mit scherendem Druck nachzuweisen. Schreibt man mit einem abgerundeten Glasstab auf eine Platte, so treten beim Belichten der Platte mit Tageslicht die Schriftzüge dunkel hervor. Das Produkt der direkt sichtbaren Schwärzung muß nach der Subhaloidtheorie identisch sein mit dem β -Produkt, denn nur dieses zeigt übereinstimmend fortwährende Zunahme während der Belichtung. Die Erklärung der anfangs sehr rätselhaften Lichtentwicklungsphänomene ist von Lüppo-Cramer mittels seiner Zerstäubungstheorie versucht worden. Daß zum Auftreten solcher Erscheinungen nur eine Änderung im Reaktionsverlauf nötig ist, hat Lüppo-Cramer³²⁾ selbst bestätigt, durch den Versuch, mit gewöhnlichem Licht teilweise vorbelichtete Platten unter bromabsorbierenden Medien dem weiteren Lichteinfluß auszusetzen. Es tritt dann auch eine „Lichtentwicklung“ ein. Nach meinen Versuchen genügt es, die Platte nach der ersten Belichtung anzufeuchten und naß dem weiteren Lichteinfluß auszusetzen. Sämtliche Lichtentwicklungserscheinungen habe ich auch an bindemittelfreien Platten nachweisen können. Farbverschiedenheiten treten dabei nicht auf. Vielleicht werden diese durch die Gelatine hervorgerufen.

Eine weitere Prüfung der Richtigkeit unserer Überlegungen ergibt sich folgendermaßen: Da die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\alpha \longrightarrow \beta$ für Röntgenlicht klein ist, so müßte eine bis zur Solarisation vorbelichtete Platte, auf der also Tageslicht nur weitere Aufhellung bewirken

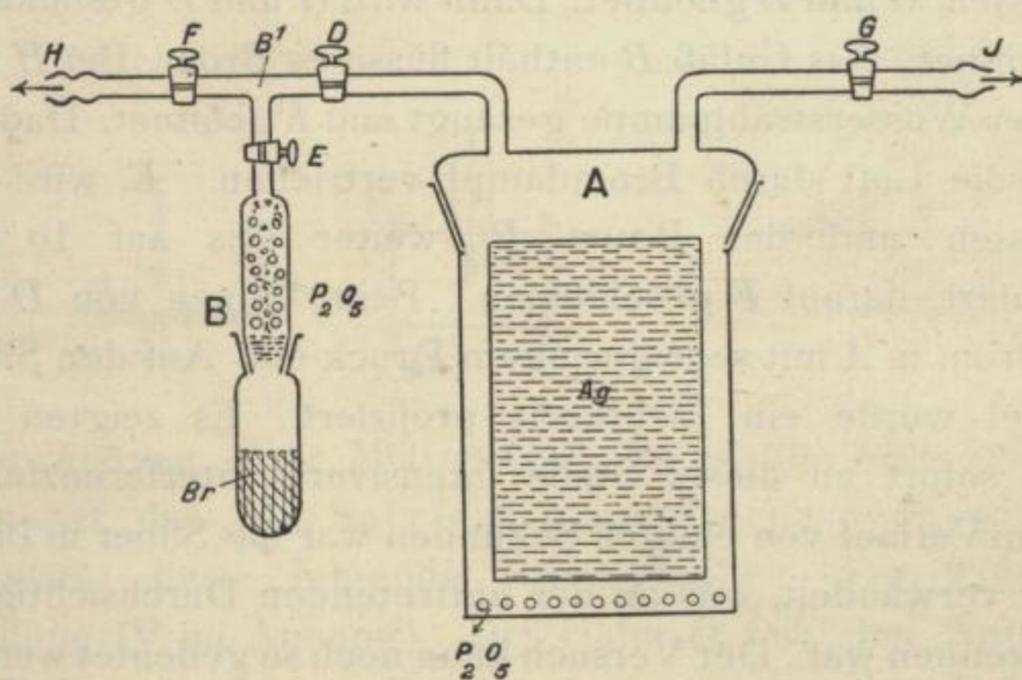
könnte, mit Röntgenlicht keine weitere Verminderung der Schwärzung, vielleicht sogar Vermehrung geben. Das letztere ist der Fall. Röntgenlicht, Funkenlicht, Druck geben auf solarisierten Schichten wieder deutliche Entwicklungsfähigkeitsvermehrung. Bei dem Versuch muß es natürlich gleichgültig sein, ob die β -Produkt reiche Platte erhalten wird durch Tageslichtwirkung allein oder durch vorhergehende Röntgenbehandlung mit folgendem Tageslicht. Das letztere ist die Beobachtung von Villard, der feststellte, daß eine in der zuletzt angegebenen Weise behandelte Platte wieder ein Röntgenbild geben kann. Er zog damals den falschen Schluß auf eine Regenerierung. Daß die Platte tatsächlich nach jeder Belichtung einen immer höheren Zersetzungsgrad hat, ergibt eine nochmalige Tageslichtnachbestrahlung. Nach dieser Behandlung entwickelt sich das 4fach behandelte Feld direkt am wenigsten (Unterschied von der Rotlichtschwärzung auf solarisierten Platten), nach der Chromsäurebehandlung aber am stärksten. Die aufeinanderfolgende Einwirkung von X-Strahlen und Tageslicht kann noch mehrmals mit demselben Erfolg wiederholt werden. Funkenlicht wird umsomehr den Schwärzungseffekt geben je steiler seine Kurve verläuft. Schwaches Funkenlicht nähert sich immer mehr der Wirkung des gewöhnlichen Lichtes. Macht man mit Funkenlicht auf einer solarisierten Platte mit Hilfe irgend eines Negativs eine Kopie und geht recht nahe an den Funken heran, so erhält man unter Umständen auf den Plattenteilen, die dem Funken zunächst waren, ein Positiv, während die Randpartien negativ erscheinen (Abbild. II im Anhang). Auch diese überraschende Erscheinung reiht sich also leicht in unsere Anschauungen ein. Rotlicht gibt auf einem mit X-Strahlen vorbehandelten und mit gewöhnlichem Licht aufgehellten Feld ebenso wie auf einem solarisierten Feld wieder größere Entwicklungsfähigkeit. Wir haben also in allen möglichen Kombinationen

die aus der Theorie abgeleiteten Erscheinungen bestätigt gefunden, eine Tatsache, die sehr wesentlich für die Richtigkeit oder wenigstens Brauchbarkeit dieser Anschauungen spricht.

Versuche über die Einwirkung des Lichtes auf den Verlauf der Reaktion $\text{Ag} + \text{Br} = \text{AgBr}$.

Versuche über den Einfluß des Lichtes auf die Chlorierung und Bromierung von Silber sind von Cordier v. Löwenhaupt²⁹⁾ 1903 veröffentlicht. Er findet eine geringe Beschleunigung bei der Chlorierung. Die Versuchsanordnung war die: Eine gewogene Menge von feinem Silberdraht wurde einem feuchten Chlorstrom oder einem mit einem

Fig. 8.

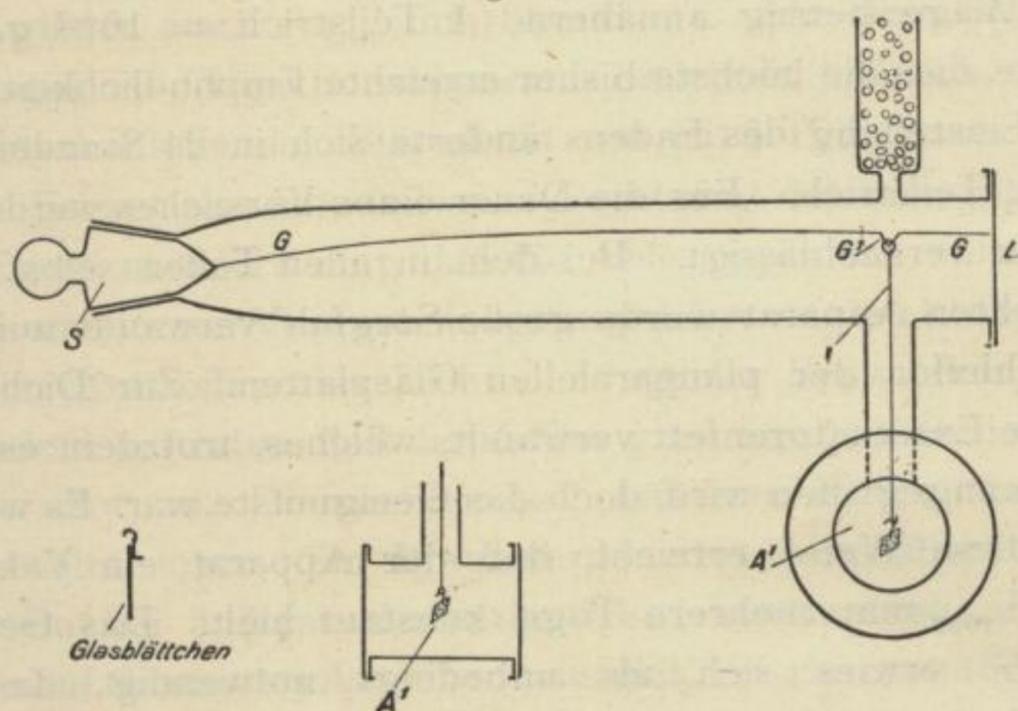


indifferenten Gas verdünnten Bromstrom eine bestimmte Zeit ausgesetzt, einmal unter Lichtabschluß und dann unter Belichtung. Die Gewichtszunahmen wurden verglichen. Die offenbare Unzulänglichkeit seiner Methode veranlaßte mich, die Versuche in anderer Weise zu wiederholen. Bromgas reagiert, wie ich durch einige Vorversuche feststellen konnte,

im Dunkeln wie im Hellen momentan mit Silber unter Bildung einer oberflächlichen Bromsilberschicht. Diese verhindert den Lichtzutritt zum Silber, schwächt zum mindesten die Intensität erheblich, sodaß für die Veränderung der tieferliegenden Teile die Bedingungen in beiden Fällen dieselben sind. Die zu beobachtenden Versuchsbedingungen waren also die: möglichst große Oberfläche bei geringer Menge des Silbers, möglichst langsamer Reaktionsverlauf. Das erste wurde erreicht durch Verwendung dünn versilberter Glasblättchen. Die zweite Bedingung wurde erfüllt durch Arbeiten bei sehr geringem Bromdruck über P_2O_5 . Die ersten Resultate erhielt ich mit vorstehendem Apparat (Fig. 8). Das Gefäß *A* mit dem Silberspiegel wurde von *J* aus auf $\frac{1}{1000}$ mm evakuiert. Die Hähne *F* und *E* sind geschlossen, *G* und *D* geöffnet. Dann wird *G* und *D* geschlossen, *E* geöffnet. Das Gefäß *B* enthält flüssiges Brom. Bei *H* wird mit der Wasserstrahlpumpe gesaugt und *F* geöffnet. Dadurch wird die Luft durch Bromdampf vertrieben. *E* wird geschlossen und der Raum *B'* weiter (bis auf 10 mm) evakuiert, darauf *F* geschlossen. Beim Öffnen von *D* tritt das Brom in *A* mit sehr geringem Druck ein. Auf den Silberspiegel wurde ein Lichtkreis projiziert. Es zeigten sich dann sofort an dieser Stelle intensivere Interferenzfarben und im Verlauf von einigen Sekunden war das Silber in Bromsilber verwandelt, was an der auftretenden Durchsichtigkeit zu erkennen war. Der Versuch kann noch so gedeutet werden, daß sich zunächst im Dunkeln eine dünne Schicht AgBr bildet, die die tiefliegenden Silberschichten vor weiterer Bromierung schützt. Durch den Einfluß des Lichtes wird das oberflächlich gebildete Bromsilber zersetzt, und das freiwerdende Brom vereinigt sich mit dem darunterliegenden Silber (Scholl).³⁰⁾ Es erfolgt so eine vollständige Bromierung an den belichteten Stellen, trotzdem das Licht nur zersetzend

auf das Bromsilber wirkt. Diesen Einwurf suchte ich zu widerlegen durch Anwendung von einer lockeren Silberschicht, die keine schützende Decke zu bilden gestattet. Eine solche Schicht erhält man durch Bromieren eines Silber spiegels und Zersetzen der gebildeten Bromsilberschicht durch intensive Belichtung. Dieses Silber hat aber ein anderes Aussehen,³⁰⁾ und es lassen sich Veränderungen nicht mehr erkennen. Die Schwierigkeit war nur zu lösen durch

Fig. 9.



Verwendung einer Mikrowage. Es wurde eine solche in der Art der von Salvioni angegebenen verwandt. Der Apparat hatte folgende Beschaffenheit (Fig. 9 und Abbildung IV im Anhang). Der Hahn *D* teilt den Apparat in 2 Teile von denen der linke ebenso wie der Teil *B* des vorigen eingerichtet ist. Der rechts von *D* liegende Teil entspricht dem Behälter *A*. *G* ist ein ca. 0,05 mm dicker Glasfaden, der an den eingeschliffenen Stöpsel *S* angeschmolzen ist. Bei *G'* ist durch ein Gelenk der Faden *J* befestigt, der in das Gefäß *A'* führt. Von *L* wurde *G* mittels eines Mikroskops mit Okularskala durch die angeschliffene Platte *L*

betrachtet. A' war ebenfalls durch angeschliffene Spiegelglasplatten geschlossen. Es war auf diese Art möglich, das Gefäß A' zu verdunkeln und gleichzeitig doch abzulesen. Das Blättchen wurde durch starkes Aufblasen und Zerplatzenlassen einer Glaskugel hergestellt, mit einem elektrisch geglühten Platindraht (0,02 mm) in die gewünschte Form geschnitten und mittels eines ebenfalls durch elektrische Heizung angeschmolzenen Platinhäkchens in die am unteren Ende von J angebrachte Öse gehängt. Die Empfindlichkeit der Wage betrug annähernd 1 Teilstrich = 10^{-7} g. Es dürfte dies die höchste bisher erreichte Empfindlichkeit sein. Die Einstellung des Fadens änderte sich in 24 Stunden um ca. $\frac{1}{2}$ Teilstrich. Für die Dauer eines Versuches wurde der Fehler vernachlässigt. Bei dem in allen Teilen selbst hergestellten Apparat wurde große Sorgfalt verwandt auf das Anschleifen der planparallelen Glasplatten. Zur Dichtung wurde Exsikkatorenfett verwandt, welches, trotzdem es von Brom angegriffen wird, doch das Geeignetste war. Es wurde auf diese Weise erreicht, daß der Apparat ein Vakuum von $\frac{1}{1000}$ mm mehrere Tage konstant hielt. Das Gelenk bei G' erwies sich als unbedingt notwendig, da die Biagsamkeit des Fadens J bei dem geringen Gewichte zur Senkrechteinstellung von J nicht ausreichte. Das Blättchen wurde durch Auflegen mit einer Seite auf die Versilberungsflüssigkeit (Angabe, Anmkg.) mit einer Silberschicht bedeckt. Die angewandte Silbermenge schwankte zwischen 100 und 15 Teilstrichen. Die bis zur vollständigen Bromierung nötigen Brommengen gaben in allen Fällen recht befriedigende Werte. Die einwandfreiesten Ergebnisse sind trotz der größeren Ungenauigkeit mit geringen Silbermengen erhalten. Es ließ sich zunächst der vorige Versuch wiederholen mit dem Unterschied, daß die Bromierung gewichtsmäßig zu verfolgen war. Das Gewicht des Silbers bei einem

Versuch betrug z. B. 18 Teilstriche. Nach Einlassen des Broms durch *D* beobachtete man ein langsames Sinken des Zeigers. Wenn A_1 verdunkelt war, so war die Gewichtszunahme in 5 Min. 1 Teilstrich. Wurde nun auf das Blättchen mittels eines Projektionsapparates etwas gedämpftes Licht geworfen, so war die Geschwindigkeit der Gewichtszunahme und damit der Bromierung erheblich größer. Bei der angewandten Lichtstärke war die Bromierung in 2 Min. beendet. Die Gesamtzunahme betrug 14 Teilstriche. Es wurde dann bei *P* wieder stark ($\frac{1}{1000}$ mm) evakuiert. Mit dem vollen Lichtkegel des Projektionsapparates belichtet, ließ sich eine Gewichtsabnahme des Blättchens von ca. 6 Teilstrichen erhalten. Es trat also eine teilweise Zersetzung des Bromsilbers ein. Es sei noch erwähnt, daß die Ablesungen nur während einer momentanen Verdunkelung ausgeführt werden konnten, da beim Auftreffen des Lichtes so große Schwankungen des Fadens auftraten, daß der Zeiger ganz aus dem Gesichtsfeld verschwand. Die nachherige Einstellung geschah trotzdem absolut sicher. Ein Braunwerden des Bromsilbers trat schon ein bei äußerst minimaler Gewichtsabnahme, sodaß Urteile auf Grund des Aussehens der Schicht ganz unmöglich sind. Diese Gewichtsabnahme ging im Dunkeln äußerst langsam wieder zurück, bei schwacher Belichtung bedeutend schneller. Es war nicht nötig Brom hinzulassen, da die Glaswände und vor allem die Schliffdichtungen genügend Brom aufgenommen hatten, welches bei den niedrigen Drucken langsam wieder abgegeben wurde. Die schließliche Einstellung trat bei einer Gewichtszunahme von 6 Teilstrichen ein und geschah wieder mit völliger Genauigkeit. Vorläufige Versuche mit Lichtfiltern ergaben, daß rotes Licht weniger wirksam ist als blaues. Im Anschluß daran möge noch erwähnt sein, daß wir die Erscheinung des Herscheleffektes nicht als eine besondere Wirkung des Rotlichts

aufzufassen haben, die auf etwas prinzipiell Anderem beruht, als die Wirkung der übrigen Strahlen. Es braucht hier nur die beschleunigende Wirkung, obgleich selbst sehr gering, die zersetzende zu überwiegen. Wenn die Verhältnisse so liegen, dann müßte das aufhellende Spektralgebiet sich ändern mit dem Bromdruck in der Platte. Versuche in dieser Richtung sollen noch angestellt werden. Die Tatsache, daß bei Platten, die mit Röntgenstrahlen vorbehandelt sind, das aufhellende rote Spektralgebiet weiter ins sichtbare Gebiet reicht, findet vielleicht auch so ihre Erklärung. Der Ausdruck „oxydierende Wirkung des Rotlichts“ ist beibehalten worden, ohne daß damit eine prinzipielle Verschiedenheit von der Wirkung anderer Strahlen ausgedrückt werden soll.

Die Resultate der Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Das äußerste sichtbare Rot und das nächstliegende Ultrarot üben auf belichtetes Bromsilber einer photographischen Platte eine oxydierende Wirkung aus, die sich äußert in einer Verwandlung von Solarisationsprodukt in entwicklungsfähiges Produkt und von diesem in Bromsilber.
2. Die Schwärzungskurven einer Bromsilbergelatineplatte für die Agenzien: Druck, Röntgenstrahlen, Lichtstöße, kontinuierliches Licht nehmen einen in der genannten Reihenfolge flacher werdenden Verlauf.
3. Betrachtet man die Zersetzung von Bromsilber als Folgereaktion von der Form $A \rightarrow B \rightarrow C$ und wählt die zu vergleichenden Energiemengen verschiedener Agenzien so, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $A \rightarrow B$ gleich werden, so folgt aus dem Verlauf der Schwärzungs-

kurven für die genannten Agenzien, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $B \rightarrow C$ in der genannten Reihenfolge zunehmen. Daher enthalten Platten, die bis zur gleichen Schwärzung (gleicher B -Gehalt) mit verschiedenen Agenzien behandelt worden sind, verschiedene Mengen von C .

4. Die Zersetzung von trockenem Bromsilber durch Licht ist ein während der Lichtwirkung umkehrbarer Prozeß. Die vorher angenommene Folgereaktion muß also nach dem Schema $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ verlaufend behandelt werden.

5. Infolgedessen ist die resultierende Schwärzung bei der Einwirkung einer Energieart auf Platten, die mit dieser oder einer anderen Energieart bis zu gleicher Schwärzung (gleicher B -Gehalt) vorbehandelt worden sind, verschieden, und zwar ist sie wesentlich abhängig von dem C -Gehalt der vorbehandelten Platte.

Versilberung von Glas.

Die folgende von Wernicke angegebene Vorschrift verdanke ich Herrn Dr. Scholl, sie zeigte sich allen anderen von mir versuchten Methoden überlegen.

1. Lösung.

Zu 10 ccm Silbernitrat (1 : 10) wird Ammoniak zugesetzt, bis der Niederschlag sich wieder löst. Sodann fügt man 19 ccm Ätznatronlösung (spec. Gew. 1,035) zu. Hierauf versetzt man mit Ammoniak bis der entstandene Niederschlag wieder verschwindet und füllt mit H_2O auf 85 ccm auf.

2. Lösung.

Man mischt 50 g konz. Schwefelsäure mit 40 g Alkohol und 35 g Wasser und destilliert nach Zusatz von 50 g feinem Braunsteinpulver im Sandbad bei gelinder Wärme.

Die Dämpfe werden in 50 g kaltes Wasser geleitet. Man destilliert so lange, bis sich das Volumen verdoppelt hat. Die Flüssigkeit (Aldehyd, Essig- und Ameisensäureäther) versetzt man mit 100 ccm Alkohol und 10 g mittels HNO_3 invertiertem Rohrzucker und ergänzt die Mischung mit Wasser auf 100 ccm.

Zum Gebrauch mischt man 7 Teile von 1. mit 10 Teilen von 2.

Vergleichen Sie die folgenden von Weintrauben gewonnenen Vorproben
mit dem Hauptbestandteil der Trauben, nämlich dem Zucker.
Die Trauben sind in der Regel sehr zuckerreich und enthalten
außerdem noch eine große Menge an Säuren, die dem Gärungsprozess
wichtig sind. Die Trauben sind in der Regel sehr zuckerreich und
enthalten außerdem noch eine große Menge an Säuren, die dem
Gärungsprozess wichtig sind. Die Trauben sind in der Regel sehr
zuckerreich und enthalten außerdem noch eine große Menge an
Säuren, die dem Gärungsprozess wichtig sind. Die Trauben sind
in der Regel sehr zuckerreich und enthalten außerdem noch eine
große Menge an Säuren, die dem Gärungsprozess wichtig sind.

Literatur.

- 1) Proc. Roy. Soc. 1893, 143.
- 2) Eders Jahrb. 1900, 261.
- 3) Arch. f. wissensch. Photogr. 1899, 170; vergl. auch Michalke, Photogr. Mitt. 1890, 261; Werner, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 1908, 25.
- 4) Eders Jahrbuch 1904, 374.
- 6) Eders Jahrbuch 1903, 119.
- 7) Ann. chim. phys. 1848, 3. série XXII.
- 8) Wissenschaftl. Arb. auf dem Gebiete der Photogr. von Lüppo-Cramer, S. 752, Photogr. Corr. 1909, 192.
- 9) Contes Rendues 142, S. 1407; 143, S. 118, 1906.
- 10) Über Änderung der Lichtabsorption unter dem Einfluß des Lichtes, vergl. Wiener, Wied. Ann. 55, 225, 1895.
- 11) C. R. 1899, 237.
- 12) Zeitschr. phys. Chem. 1899, 866.
- 13) Photogr. Archiv 1881, 120.
- 14) Eders Jahrbuch 1901, 610.
- 15) Beibl. z. Ann. 1904, 108, 109; Astrophys. J. 17, S. 361—372; Phil. Mag. 68, 577—578.
- 16) Archiv f. wissensch. Photogr. 1899, 256 ff.
- 17) Archiv f. wissensch. Photogr. 1899, 125.
- 18) Eders Jahrbuch 1904, 74.
- 19) Sterry Eders Jahrbuch 1899, 289; Eder, Handbuch d. Photogr., 1. T., 277; Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, 1907, 150.
- 20) Photogr. Corr. 1909 518, 560 H. W. Vogel, Handbuch d. Photogr., 1890, 1, 225; 1904, 2, 71.
- 21) Lüppo-Cramer, Photogr. Corr. 1902, 224; Eders Jahrbuch 1903, 20; Schaum, Photogr. Mitt. 1902, 224.
- 22) Eders Jahrbuch 1904, 374.
- 23) Zeitschr. f. wissensch. Photogr. 1908, 198, 237, 273 ff.
- 24) Zeitschr. f. Elektrochemie 57, 329 ff.

- 25) Siehe 24 und Luggin, Zeitschr. phys. Chemie 23, 577.
- 26) Die folgende Ableitung findet sich bei Elder, Eders Jahrbuch 1894, S. 23; ferner Schaum, siehe 24.
- 27) Die Diskussion der Formel ist von Rakowsky, Zeitschr. phys. Chemie 57, 329 ff.
- 28) Rakowsky, Zeitschr. phys. Chemie 57, 331.
- 29) Eders Jahrbuch 1903.
- 30) Archiv f. wissensch. Photogr. 1899. S. 250.
- 31) Photogr. Corr. 1908, 522 ff.
- 32) Photogr. Rundschau 1908, Heft 22.

Die vorliegende Arbeit wurde Ostern 1908 im Chemischen Institut der Universität Marburg begonnen und vom Herbst 1908 ab im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig weiter fortgesetzt.

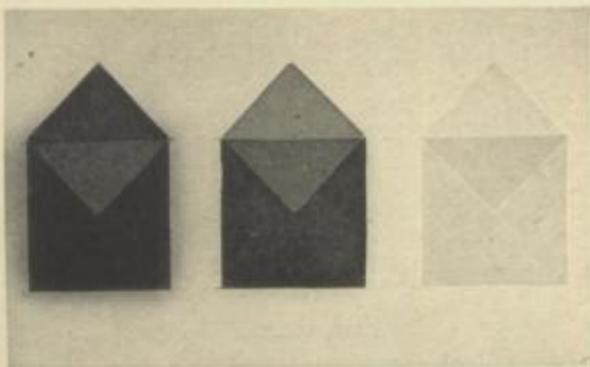
Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Schaum, spreche ich für das Überlassen der Arbeit sowie für seine stete Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank aus. Ebenso schulde ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. Zincke und Herrn Prof. Dr. Le Blanc für die zur Ausführung der Arbeit mir zur Verfügung gestellten Mittel sowie ihr Interesse an meiner Arbeit vielen Dank.

Lebenslauf.

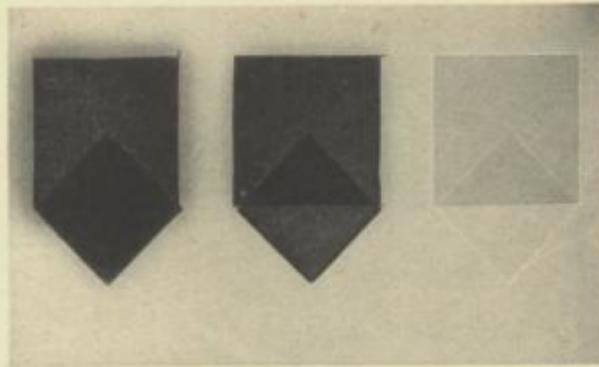
Ich, Max Volmer, Sohn des Rentiers Gustav Volmer, bin am 3. Mai 1885 in Hilden (Rhld.) geboren. Vom 6. bis 9. Jahre besuchte ich die Volksschule in Hilden, sodann bis zum 19. Jahre die Oberrealschule zu Düsseldorf, die ich im Februar 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf besuchte ich zwei Semester lang die Universität Marburg, um im April 1906 die Universität München auf die Dauer von einem Semester zu beziehen. Im Herbst kehrte ich nach Marburg zurück. Nach weiterem 3 Semester langem Aufenthalt ging ich nach Leipzig, wo ich bisher meine Studien fortsetzte.

Tafel I.

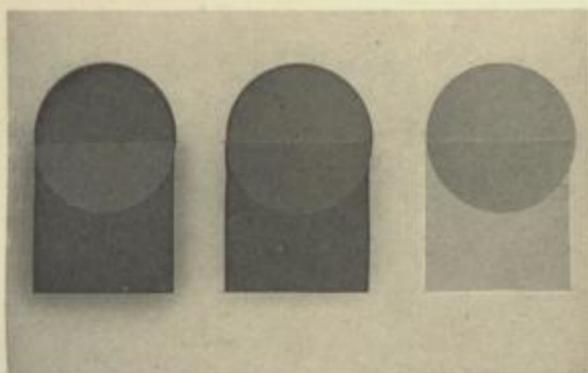
□ Tageslicht, ◇ Funkenlicht, ○ Röntgenstrahlen, ▨ Druck.



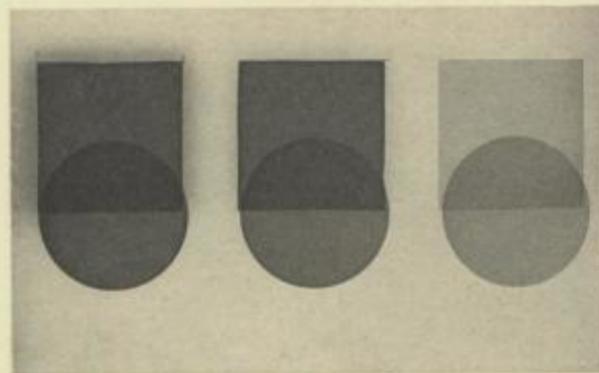
1: Funkenlicht \rightarrow + Tageslicht.



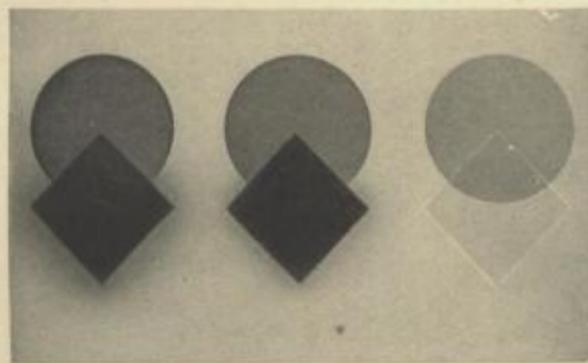
1 a: Funkenlicht \leftarrow + Tageslicht.



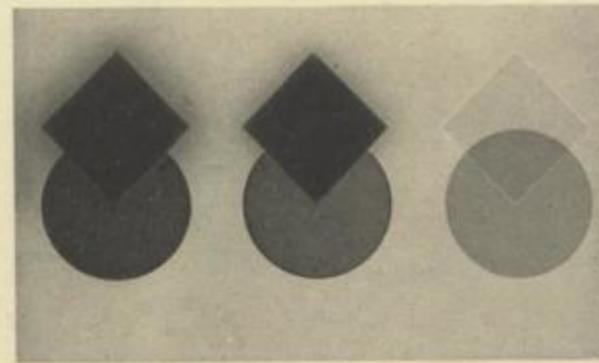
2: Röntgenstrahlen \rightarrow + Tageslicht.



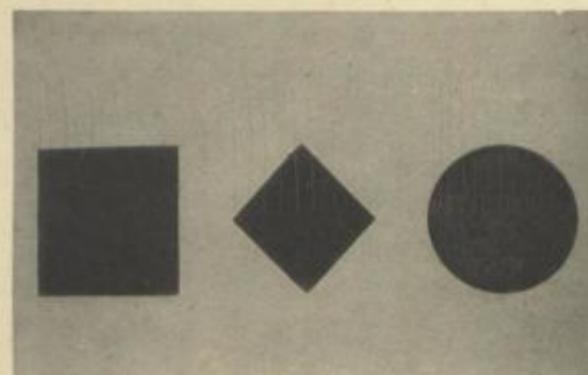
2 a: Röntgenstrahlen \leftarrow + Tageslicht.



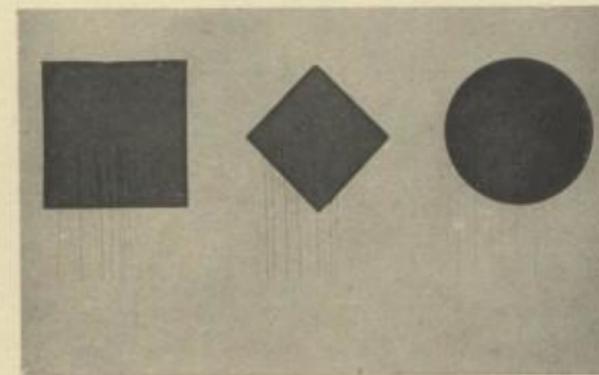
3: Röntgenstrahlen \rightarrow + Funkenlicht.



3 a: Röntgenstrahlen \leftarrow + Funkenlicht.



4: Druck \rightarrow + $\left\{ \begin{array}{l} \text{Tageslicht} \\ \text{Funkenlicht} \\ \text{Röntgenstrahlen} \end{array} \right.$



4 a: Druck \leftarrow + $\left\{ \begin{array}{l} \text{Tageslicht} \\ \text{Funkenlicht} \\ \text{Röntgenstrahlen} \end{array} \right.$

Tafel II.



1



2



3



4

1. Kopie auf eine solarisierte Platte ($\frac{1}{2}$ Min. Tageslicht) mit Funkenlicht.
2. Kopie auf eine solarisierte, durch Funkenlicht wieder geschwärzte Platte mit Tageslicht.
3. Kopie auf eine solarisierte, zur Hälfte mit Funkenlicht wieder geschwärzte Platte mit Tageslicht.
4. Kopie auf eine solarisierte Platte mit Funkenlicht aus großer Nähe (3 cm) in der Mitte positiv, im übrigen negativ.

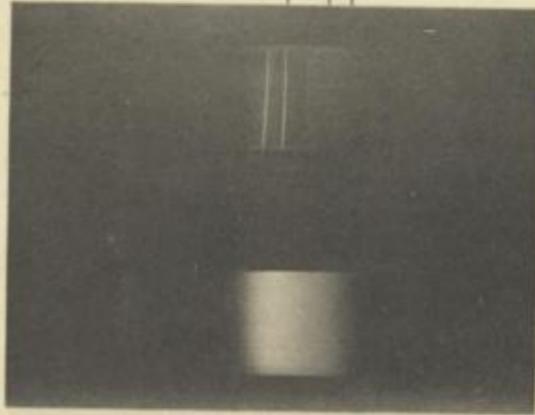
(Die Bilder stellen die Platten selbst dar, nicht ihre Abzüge).

X

Tafel III.

767
649,7 856

mit Röntgenstrahlen
vorbehandelt.



→ Ba-Spektrum.

→ kontin. Spektrum.

mit Tageslicht
vorbehandelt.



→ kontin. Spektrum.

Tafel IV.

