

**4. Strahlungsähnliche
Erscheinungen bei Wasserstoffsperoxyd;
von J. Precht und C. Otsuki.**

Eine Reihe von höchst auffälligen Erscheinungen, insbesondere photographischen Charakters, sind von Hrn. Russell¹⁾ beim Wasserstoffsperoxyd beobachtet. Neuere Versuche des Hrn. Graetz²⁾ haben diesen zu der Ansicht geführt, daß aus ihnen auf eine eigenartige Strahlung des Wasserstoffsperoxyds geschlossen werden müsse, die von bekannten Strahlungen in mancher Hinsicht abweicht. Von der Natur dieser Abweichungen und der Sicherheit, mit der die Annahme einer neuen Strahlungsart begründet ist, haben wir durch eigene Anschauung festere Vorstellungen zu gewinnen versucht. Wir wollen vorweg bemerken, daß unsere Ergebnisse nicht mit Notwendigkeit die Hypothese besonderer Strahlen, ja auch nicht die Annahme von Strahlen überhaupt erfordern, sondern daß sie im wesentlichen in Übereinstimmung mit Hrn. Russell als Verdampfungserscheinungen ausreichend erklärbar sind.

Wichtig für das Folgende ist eine kurze Erörterung darüber, wann eine Erscheinungsgruppe als von Strahlen herührend zu bezeichnen ist und wann nicht. Ein entscheidendes Merkmal ist hier zweifellos die geradlinige Ausbreitung, wobei es gleichgültig ist, ob das, was sich ausbreitet, körperliche Form hat oder ein Schwingungszustand ist. Bewegte Gasionen können danach ebensogut Strahlen sein wie Wasserstrahlen, Kathodenstrahlen, Becquerelstrahlen etc. und wie andererseits Lichtstrahlen, elektrische Wellen etc. Charakteristisch ist aber, daß die Gesetze der geometrischen Fortpflanzung auf endliche Strecken nachweisbar sein müssen. Bei starker Absorption ist dieser Nachweis unter Umständen nur im Vakuum zu erbringen. Die Durchlässigkeit einer Reihe von flüssigen und

1) J. Russell, Proc. Roy. Soc. 64. p. 409. 1899.

2) L. Graetz, Physik. Zeitschr. 4. p. 160 u. 271. 1902; 5. p. 688. 1904; Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 6. p. 296. 1904.

festen Körpern ist kein entscheidendes Merkmal von Strahlen, denn es könnten z. B. elektronenkleine Teilchen in unregelmäßiger Weise durch die Lücken zwischen größeren Teilchen, sagen wir z. B. durch Metalle hindurchgehen, ohne daß wir deswegen von Strahlung sprechen würden. Immerhin ist es üblich geworden, das Durchdringen von Metallen als einen Beweis für Strahlen aufzufassen, da sich in vielen Fällen einer solchen Durchdringung dann auch der Nachweis geradliniger Ausbreitung hat führen lassen.

Durchgang durch Metalle.

1. Nach Hrn. Graetz' Angabe erfolgt die photographische Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auch durch Metalle hindurch und er bezeichnet sie deswegen als Strahlungserscheinungen. Insbesondere führt er die Durchlässigkeit von Lenardschem Aluminium als in dieser Hinsicht beweisend an. Wir haben an anderer Stelle¹⁾ schon darauf hingewiesen, daß wir diese Durchlässigkeit von Aluminium nicht haben bestätigen können. Die besonderen Schwierigkeiten dieser Versuche bestehen erstens darin, vollkommen lochfreie Stücke aufzufinden, dann aber besonders darin, daß das Aluminium bei längerer Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd zerfressen wird, unter Bildung von Al_2O_3 . Das Auftreten von Löchern beobachtet man oft schon bei halbstündiger Einwirkung, auch wenn die Oberfläche der Wasserstoffsperoxydlösung 5 mm vom Aluminium entfernt ist. So kommt es, daß bisweilen ein Durchgang durch vorher lochfreie Stücke vorgetäuscht wird, und daher hat stets nach dem Versuch eine sorgfältige mikroskopische Untersuchung zu erfolgen, wie auch Hr. Graetz betont und ausgeführt hat. Noch auf eine Fehlerquelle ist in diesem Zusammenhang hinzuweisen. Das lochfreie Aluminiumstückchen von etwa 4 qmm Fläche wurde in unseren Versuchen auf einer Glasplatte über einem in dieselbe gebohrten Loch von 0,36 qmm mit Paraffin aufge kittet. Aus der Gestalt des auf der photographischen Platte erhaltenen Eindruckes mußten wir in einigen Fällen den Schluß ziehen, daß Wasserstoffsperoxyd durch den kapillaren Zwischenraum

1) J. Precht u. C. Otsuki, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 7. p. 53. 1905.

zwischen Glas und Paraffin einerseits, Aluminium und Paraffin andererseits hindurchdiffundiert ist. In anderen Fällen haben wir beobachtet, daß von einer zerfressenen Stelle des Aluminiums aus, die aber durch Paraffin gedeckt war, eine Diffusion von Wasserstoffsperoxyd bis an die empfindliche Schicht stattgefunden hatte. Wir sprechen hier von Diffusion mit dem Vorbehalt, daß die Form des erhaltenen photographischen Eindruckes sehr leicht mit der Vorstellung von einem Diffusionsvorgang, dagegen nicht ungezwungen mit der Idee einer strahlungsartigen Einwirkung in Einklang zu bringen war. Es ist kaum nötig hervorzuheben, wie wichtig es ist, sich an der fertigen entwickelten Platte von der Lage des etwa erhaltenen Bildes in bezug auf das von Aluminium bedeckte Loch durch Messungen gegen vorher angebrachte feste Marken zu überzeugen.

Wir möchten das Ergebnis unserer sehr zahlreichen Beobachtungen wie am oben angeführten Orte auch hier dahin zusammenfassen, daß uns eine strahlungsartige Durchdringung von Aluminium und anderen Metallen durch die Versuche nicht hinreichend gestützt erscheint.

Durchgang durch andere Körper.

2. Eine Reihe von Erscheinungen bei nichtmetallischen Körpern legen den Gedanken nahe, daß es sich hierbei um einen Verdampfungs- und Diffusionsvorgang von H_2O_2 handelt, wodurch die obige Erklärung der bei Metallen erhaltenen Bilder eine weitere Stütze erhält. Wir haben die untersuchten Substanzen in Form dünner Schichten auf kleine mit Wasserstoffsperoxyd gefüllte Tröge mit Hilfe von Paraffin luftdicht aufge kittet, nachdem die Untersuchung von Paraffin selbst ergeben hatte, daß dieses, wie schon Russell gefunden hat, selbst in Zeiten von 38 Std. gegen die photographische Wirkung des H_2O_2 vollständig abschirmte. Die aufge kittete Substanz wurde im Dunkeln mit der photographischen Platte bedeckt. Undurchlässig für die photographische Wirkung erwiesen sich außer den Metallen und Paraffin Ebonit und Glas selbst bei 42 stündiger Exposition. Durchlässig dagegen fanden sich Gelatine, Zelluloid, Papier, Weichgummi und Canadabalsam, letzterer aufgetragen auf eine Zelluloidhaut. Außer dieser photographischen Prüfung

haben wir stets auch eine chemische Untersuchung mit Hilfe von Titanreagens (TiO_2 in H_2SO_4 gelöst) vorgenommen. Die Reaktion, die chemisch allgemein zum Nachweis von H_2O_2 gebraucht wird, beruht auf der Bildung von Titantrioxyd, TiO_3 , die sich durch Orangefärbung bemerkbar macht. Wir haben die Reaktion in der Form angewandt, daß wir über die aufgekittete Substanz statt der photographischen Platte eine mit Gelatine überzogene Glasplatte brachten. Auf der Gelatine zeigt sich dann die Anwesenheit von H_2O_2 durch die Färbung aufgebrachtener Tropfen des Titanreagens. Ein unmittelbarer Übergang von H_2O_2 wird durch diese Reaktion insofern nicht bewiesen, als von der Wasserstoffsperoxydlösung ausgehender aktiver Sauerstoff dieselbe Wirkung haben würde. Die Art des Überganges könnte Strahlung oder aber Verdampfung und Diffusion sein; wir sehen indessen keine Tatsache, die mit Notwendigkeit zur Annahme einer Strahlung zwingt.

Sauerstoffionen und Verdampfung.

3. Der Versuch, aktiven Sauerstoff über einer Wasserstoffsperoxydlösung mit Hilfe von Wursters Tetrapapier (Tetramethylparaphenylendiamin) unmittelbar nachzuweisen, unterliegt dem gleichen Bedenken, da H_2O_2 das Papier in derselben Weise färben würde.

Daß aktiver Sauerstoff von einer H_2O_2 -Lösung nicht ausgeht, wird dagegen sehr wahrscheinlich gemacht durch Versuche der Herren Richarz und R. von Helmholtz¹⁾, nach denen reines Wasserstoffsperoxyd auch in zerstäubtem Zustande nicht auf einen Dampfstrahl einwirkt, während aktiver Sauerstoff, wie alle Gasionen, die Strahlreaktion lebhaft auslöst.

Daß aber andererseits aus einer H_2O_2 -Lösung Wasserstoffsperoxyd verdampft, läßt sich auf folgende Weise überzeugend dartun. Ein gewöhnliches photographisches Negativ wird mit seiner Schichtseite auf eine Schale mit H_2O_2 gelegt. Nach etwa halbstündiger Einwirkung bringt man das Negativ im Dunkeln mit einer gewöhnlichen Bromsilberschicht zusammen, ebenfalls 30 Min., und entwickelt. Es ergibt sich ein Positiv. Man kann diesen Prozeß als Verdampfungskata-

1) F. Richarz u. R. v. Helmholtz, *Wied. Ann.* **40**. p. 161. 1890

typie bezeichnen, denn er entspricht in jeder Hinsicht der von Gros¹⁾ angegebenen Katatypie mit dem alleinigen Unterschied, daß hier das Wasserstoffsperoxyd der Bildschicht durch Verdampfung zugeführt wird. An den Silberstellen, an denen keine photographische Wirkung beim Kopieren beobachtet wird, findet katalytische Zersetzung des H_2O_2 in $H_2O + O$ statt. Da also hier der tatsächlich vorhandene aktive Sauerstoff keine photographische Veränderung beim Kopieren bewirkt, so muß man schließen, daß die bei Wasserstoffsperoxyd erhaltenen photographischen Erscheinungen nicht durch Sauerstoffionen hervorgerufen sein können.

Auch der folgende Versuch verlangt dieselbe Erklärung. Ein über Wasserstoffsperoxydlösung exponiertes Papier wurde einige Zeit mit einem gewöhnlichen Negativ zur Berührung gebracht und darauf das Papier mit einer oxydierbaren Metallsalzlösung übergossen, z. B. mit Eisensulfat. Das H_2O_2 bildet daraus an den Stellen, in welchen das Negativ durchsichtig ist, Ferrisalz, das mit Pyrogallol ein Bild in schwarzer Farbe hervortreten läßt. Jedenfalls ist also Wasserstoffsperoxyd als solches bei der Exposition des Papierees durch Verdampfung und Kondensation auf das Papier übergegangen.

Ozon.

4. Eine andere Erklärung, die man für die H_2O_2 -Wirkung herangezogen hat, macht das Ozon für die Erscheinungen verantwortlich. In diesem Sinne äußert sich z. B. Hr. Stöckert.²⁾ In der Tat hat auch das Ozon photographische Wirkungen, wenigstens in feuchtem Zustande, wie zuerst Hr. Villard³⁾, dann auch Hr. Braun⁴⁾ im Marburger Institut nachgewiesen hat. Wir haben uns also die Frage vorgelegt, ob über Wasserstoffsperoxydlösung Ozon nachweisbar ist. Als empfindlichstes Reagens für Ozon benutzten wir Tetramethyldiparadiamidodiphenylmethan, welches wir Hrn. Arnold verdanken.⁵⁾ Ozon

1) O. Gros, Deutsche Patentschrift 147131. 1901.

2) O. Stöckert, Naturw. Rundsch. 19. p. 358. 1904.

3) P. Villard, Bull. soc. franç. Phys. Nr. 175. 1902.

4) W. Braun, vgl. z. B. K. Schaum u. W. Braun, Zeitschr. f. wissenschaftl. Phot. 2. p. 285. 1904.

5) C. Arnold, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 35. p. 2903. 1902.

war indessen nicht nachweisbar, so daß uns auch diese Erklärungsmöglichkeit auszuschließen scheint.

Strahlung und Verdampfung.

5. Die Frage nach der geradlinigen Fortpflanzung der von H_2O_2 ausgehenden Wirkung haben wir auf folgende Weise zu entscheiden gesucht: Ein Schälchen mit H_2O_2 -Lösung (wo nichts anderes bemerkt, haben wir stets 30 proz. Lösung von Merck in Darmstadt angewandt) wurde mit einer Glasplatte bedeckt und direkt darauf eine photographische Platte mit der Schichtseite aufgelegt. Diese erweist sich dann nur außerhalb der Glasfläche geschwärzt, ein Zeichen, daß das Glas selbst undurchlässig ist. Ist der Rand des Schälchens an einigen Stellen dem Rand der Glasplatte sehr nahe, so zeigt sich bei Exposition von 24 Stunden eine geringe Schwärzung an diesen Stellen infolge Diffusion kleiner Mengen Wasserstoffsuperoxyd über den Rand der Glasplatte gegen die photographische Platte (Fig. 1). Kittet man das Glas mit Paraffin luftdicht auf das Schälchen auf, so bleibt jede Wirkung aus. Läßt man über der einfach aufgelegten Platte und der photographischen

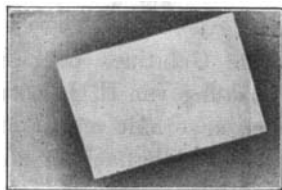


Fig. 1.

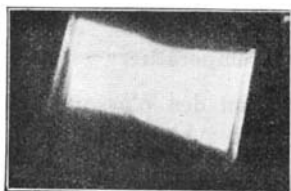


Fig. 2.



Fig. 3.

Schicht einen geringen Zwischenraum, wir benutzten 0,12 und 1,5 mm, so ergibt sich eine vom Rand gegen die Mitte mit der Dauer der Exposition und der Größe des Zwischenraums wachsende Schwärzung, die nach 24 Stunden fast die Mitte der Platte erreicht (Figg. 2 u. 3). Mit geradliniger Ausbreitung ist diese Schwärzung nicht verträglich. Bedeckt

man das H_2O_2 -Schälchen mit einer zweiten, vollständig über sie übergreifenden Schale von fast gleicher Höhe, so hat 42 stündige Exposition einer auf dieser Schale aufliegenden photographischen Schicht wohl eine intensive Schwärzung des ganzen, außerhalb der Berührungsfläche liegenden Plattenteiles zur Folge, die Fläche selbst bleibt dagegen vollkommen klar

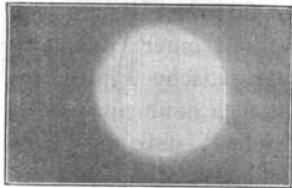


Fig. 4.

(Fig. 4). Bei Annahme einer Verdampfung des H_2O_2 ist auch diese Erscheinung leicht verständlich, mit Strahlung nicht vereinbar.

Folgende Kopierversuche sind in gleichem Sinne zu deuten, wenn sie auch für sich allein betrachtet kein unmittelbares Argument gegen eine Strahlung liefern. Setzt man reine Gelatine- oder Kollodiumschichten auf Glasplatten der Wirkung von H_2O_2 -Lösung in 1 cm Entfernung für etwa 20 Min. aus, so erhält man starke Schwärzungen auf photographischen Platten, die nachher mit diesen Schichten für etwa 30 Min. zur Berührung gebracht werden.

Erwärmt man die Schichten vor dem Kopieren mit einem heißen Metallstück, so wird die photographische Wirkung geschwächt, erwärmt man schwach über einer Flamme, so wird beim Kopieren kein Bild mehr erhalten. Die Titanreaktion ergibt die nach obigem zu erwartenden Resultate.

Abhängigkeit von der Temperatur.

6. Die photographischen Wirkungen des Wasserstoffsperoxyds zeigen eine ganz ungewöhnliche Abhängigkeit von der Temperatur, die schon zu sehr merkwürdigen Hypothesen Veranlassung gegeben hat. Die Grunderscheinung besteht darin, daß bei außerordentlich kleinen Temperaturdifferenzen innerhalb der Platte oder zwischen der Platte und ihrer Umgebung die Abbildungen helle und dunkle Zonen aufweisen. Meistens ist die Mitte heller oder dunkler als der Rand. Von Hr. Graetz¹⁾ wird diese Erscheinung als Randwirkung bezeichnet. Hr. Graetz glaubt aus seinen Versuchen schließen zu müssen,

1) L. Graetz, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 6. p. 296. 1904.

daß diejenigen Stellen sich hell abbilden, zu denen ein Wärmestrom hingeht, diejenigen dunkel, von denen ein Wärmestrom kommt, daß also nicht die Temperatur, sondern das Temperaturgefälle maßgebend sei, und zwar je nach seiner Richtung in verschiedener Weise. Die Herren Schaum und Braun¹⁾ dagegen sind der Ansicht, daß die Wirkung bei 0° fast ganz ausbleibt, dann mit steigender Temperatur bis zu einem Maximum wächst und darauf sehr plötzlich abfällt. Aus anderen Versuchen wird auf das Bestehen zweier Maxima geschlossen.

Wir haben uns zunächst davon überzeugt, daß, wenn die Temperaturen des Gefäßes mit Wasserstoffsperoxyd und der photographischen Schicht *konstant und gleich* sind, die Abbildungen gleichmäßige Schwärzung über ihre ganze Fläche zeigen. Nur dadurch wird es möglich, messende photographische Versuche anzustellen, über die weiter unten berichtet wird.

Ist die Temperatur der photographischen Platte konstant, aber sehr hoch, wie z. B. beim Aufsetzen einer großen Schale mit siedendem Wasser auf die Glasseite der Platte, so wird überhaupt keine Einwirkung erhalten, obgleich die Empfindlichkeit der photographischen Schicht dabei jedenfalls nicht abnimmt. Bei abnehmender Temperatur der Platte ist unter sonst gleichen Bedingungen die Einwirkung im allgemeinen wachsend, doch gilt das nicht ohne Einschränkung. Während z. B. bei Zimmertemperatur (immer bezogen auf die photographische Schicht) die Schwärzung ziemlich beträchtlich ist, nimmt sie bei 0° wieder ab. Man hat zu bedenken, daß nach unserer Auffassung, zu der sich ein Widerspruch bisher nicht gefunden hat, das Resultat für jede Temperatur der photographischen Platte von zwei Umständen abhängig ist, nämlich einerseits von der Größe der Kondensation, andererseits von dem Einfluß der Temperatur auf die Reaktion zwischen H_2O_2 und Bromsilber. Soweit die Kondensation in Betracht kommt, muß die Wirkung mit abnehmender Temperatur der photographischen Platte wachsen, während nach den Versuchen die Reaktion selbst bei tiefer Temperatur schwächer ist.

7. Auf einige Fehlerquellen bei Temperaturversuchen sei

1) K. Schaum u. W. Braun, Zeitschr. f. wissensch. Phot. 2. p. 288. 1904.

hier kurz hingewiesen. Ein längerer Temperatúrausgleich der Platte vor der Entwicklung ist erforderlich, da sonst die Entwicklerlösung an den verschiedenen temperierten Stellen merklich verschieden stark reduziert. Liegt die Schichtseite der Platte auf dem Rand der Schale mit Wasserstoffsuperoxyd auf, so beobachtet man häufig aus verschiedenen Ursachen eine stärkere Kondensation am Rande der Schale. Hier tritt bei längerer Einwirkung sogar ein vollständiges Auflösen der Gelatine ein.

Legt man eine Bromsilbergelatineplatte auf eine kleine Schale mit H_2O_2 (30 Proz.) bei 7 mm Abstand von der Oberfläche 24 Stunden lang auf, so zeigt sich nach einfachem Fixieren der Platte die Randzone des exponierten Teiles vollkommen gelöst, und auch die erhalten gebliebene Mitte läßt eine tiefgreifende Veränderung der Gelatine erkennen. Solche Gelatine löst sich in kaltem Wasser und erstarrt dann nicht wieder.

Eine stärkere Einwirkung am Rand der exponierten Fläche ergibt sich insbesondere bei vorhandenen Temperaturdifferenzen. Legt man eine auf 0 oder -17° abgekühlte Platte auf eine Schale mit H_2O_2 von normaler Temperatur, so findet sich nach dem Entwickeln die Mitte heller, der Rand dunkler, ebenso wenn eine Platte von normaler Temperatur auf ein Gefäß mit H_2O_2 gelegt wird, das durch Eintauchen in heißes Wasser erwärmt ist. Exponiert man im letzteren Falle statt 3 Min. 10 Min., so ist die Randzone wie im obigen Versuch teilweise gelöst, während in der Mitte eine größere Menge Gelatine erhalten bleibt. Wir fassen diese Versuche so auf, daß die Wärmeleitung des Schalenrandes eine höhere Temperatur der Randteile gegenüber der Mitte und damit gesteigerte chemische Einwirkung bedingt.

8. *Randwirkung.* Die von Hrn. Graetz sogenannte Randwirkung wird erhalten, wenn man auf die photographische Platte einen Metallzylinder aufsetzt, dessen Temperatur etwas höher oder etwas tiefer ist als die der Platte selbst. Der Rand wird heller als die Mitte im ersten Fall, dunkler als die Mitte im zweiten Fall. Hr. Graetz faßt, wie oben bemerkt, dies als eine polare thermische Wirkung des Temperaturgefälles auf. Wir haben zunächst festgestellt, daß der von Hrn. Graetz

angegebene Charakter der Erscheinung nur zutreffend ist bei sehr geringen Temperaturdifferenzen, z. B. Temperatur der Platte 20°, Temperatur des Metallzylinders 19 oder 21°. Setzten wir einen Zylinder mit siedendem Wasser auf eine Platte von Zimmertemperatur, so fand sich der ganze dem Metallzylinder entsprechende Kreis gleichmäßig hell, und außerhalb war ein dunklerer Ring stärkerer chemischer Wirkung, also gar keine eigentliche Randwirkung. Außen, wo die Temperatur abnimmt, tritt Kondensation und demgemäß chemische Wirkung in beträchtlichem Maße auf. Durch ähnliche Versuche wird der Gedanke nahe gelegt, daß die Randwirkung abhängt von der Temperaturverteilung zwischen der oberen erwärmten oder abgekühlten Glasseite und der unteren Schichtseite. Wenn auch unter dem Boden des Metallzylinders die Temperatur überall die gleiche ist, so ist infolge der Wärmeströmung durch die Glasmasse auf der unteren Seite, welche die Schicht trägt, auch nach Erreichung eines stationären Zustandes immer *die Randzone kälter, bei Abkühlung von oben wärmer als die Mitte.* Diese Auffassung wird durch alle unsere Versuche bestätigt:

Erzeugt man absichtlich schon auf der Glasseite eine ungleiche Temperaturverteilung, indem man eine Glasschale, mit Kältemischung gefüllt, aufsetzt, so erhält man Randwirkung in dem zu erwartenden Sinne, die Mitte bleibt heller als der Rand. Der Erfolg ist also derselbe, als wenn man einen Metallzylinder mit vollkommen ebenem Boden aufgesetzt hätte. Sorgt man dafür, daß die Abkühlung nur in einem einzigen Punkte der Glasseite bewirkt wird, so fällt auf der Schichtseite die helle Mitte überhaupt weg, hier ist vielmehr die größte Schwärzung, die von dort gleichmäßig nach allen Seiten abnimmt. Der Versuch wurde mit einer großen, mit Eis und Wasser gefüllten halbkugeligen Nickelschale ausgeführt. Man hat bei diesen und allen derartigen Versuchen in außerordentlicher Weise für Wärmeisolation gegen die Umgebung zu sorgen, da schon ganz kleine Temperaturungleichheiten zu oft täuschenden Nebenerscheinungen Anlaß geben. Hr. Graetz macht l. c. mit Recht auf die große Empfindlichkeit der Reaktion gegen Temperaturdifferenzen aufmerksam. Um klare Erscheinungen zu haben, mußten wir die Platte und auch die Nickelschale in einem Raum konstanter Temperatur auf Korkspitzen isolieren.

Füllt man die halbkugelige Schale mit Wasser von 100° , so ergibt sich in der Mitte ein heller Fleck, von dem aus die Schwärzung nach dem Rande hin zunimmt.

Wenn in Wirklichkeit die Wärmeverteilung in der Glasmasse der photographischen Platte den oben ihr zugeschriebenen Einfluß hat, so müssen die Erscheinungen der Randwirkung aufhören, wenn man statt der Glasplatten photographische *Häute* verwendet, bei denen wegen der geringen Dicke die Temperatur auf beiden Seiten als gleich anzusehen ist. Das bestätigt sich vollkommen, am einfachsten bei der Anstellung von Vergleichsversuchen. Füllt man z. B. einen Kupfertiegel mit ebenem Boden mit Eis und Wasser oder auch mit Kältemischung, so zeigt sich bei Anwendung einer Glasplatte die als Randwirkung bekannte Erscheinung: der Rand des Bildes ist dunkler. Exponiert man in gleicher Weise einen Film, so hat der dem Schalenboden entsprechende Teil ganz gleichmäßige Schwärzung und erst *außerhalb*, wo die Temperatur weniger tief ist, zeigt sich als Folge der gemeinsamen Wirkung von Kondensation und Stärke (oder Geschwindigkeit) der chemischen Reaktion eine intensivere Schwärzung. Wir wollen indessen hervorheben, daß die Randwirkung, als durch relativ kleine Temperaturdifferenzen bedingt, sicher im wesentlichen von der Abhängigkeit der chemischen Reaktion von der Temperatur beeinflußt wird. Ihr Temperaturkoeffizient muß eine sehr beträchtliche Größe haben, wie z. B. aus den Versuchen von Hrn. Graetz folgt, bei denen auf einer Platte von 21° zwei Metallzylinder mit Wasser von $20,5$ und $21,5^{\circ}$ standen. Unter dem kälteren Zylinder ist der Rand etwas wärmer als die Mitte, infolgedessen die chemische Wirkung dort stärker und daher der Rand dunkler. Unter dem wärmeren Zylinder ist der Rand etwas kälter als die Mitte, daher die chemische Wirkung geringer und die Abbildung des Randes heller. Betrachtet man die Kondensation allein, so sollte die Erscheinung umgekehrt sein. Die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur muß also ungleich größer sein als der Einfluß der Kondensation.

Die Erscheinungen der sogenannten Rückabbildung (die bei *kleinen* Metallstücken übrigens vollständig ausbleiben) sind auf Temperatureinfluß widerspruchsfrei zurückzuführen.

Abhängigkeit von der Konzentration.

9. Die photographische Wirkung einer gegebenen Menge Wasserstoffsperoxyd hängt bei sonst gleichen Bedingungen ab von der Konzentration der Lösung. Um die Gesetzmäßigkeit klar herauszuschälen, haben wir je 1 ccm von Lösungen verschiedener, durch Titrieren mit Kaliumpermanganat bestimmter Konzentration aus gleichem Abstand von 1 cm bei konstanter Zimmertemperatur gleich lange auf photographische Platten einwirken lassen. Die Bedingungen der weiteren photographischen Behandlung (Entwickeln, Fixieren, Waschen, Trocknen) wurden ebenfalls konstant gehalten. Der Grad der Schwärzung, die relative Dichtigkeit der erhaltenen Platten wurde mit einem Polarisationsphotometer bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Darin bedeutet C Konzentration in Gewichtsprozenten, D_r relative Dichtigkeit, gleich $2 \log (\operatorname{tg} \alpha_{Ag} - \operatorname{tg} \alpha_s)$, wo α_{Ag} und α_s die Photometerablesungen für den durch H_2O_2 geschwärzten und den nur infolge von Entwicklungsschleier geschwärzten Teil der Platten sind.

Tabelle 1.

C	$\log C$	Exposition 1200 Sek. D_r	Exposition 420 Sek. D_r	Exposition 140 Sek. D_r
30	1,477	0,696	0,289	0,087
10	1,000	1,145	0,407	0,053
3	0,477	1,245	0,366	0,030
1	0,000	0,996	0,176	0
0,3	0,477—1	0,741	0,065	
0,1	0,000—1	0,353	0	
0,03	0,477—2	0,137		
0,01	0,000—2	0,080		

Diese Zahlenergebnisse sind durch die folgende Kurvendarstellung (Fig. 5) anschaulicher gemacht.

Die Abszissen bezeichnen Logarithmen der Konzentration, die Ordinaten relative Dichtigkeiten. Man erkennt, wie die photographische Wirkung mit der Konzentration bis zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder abzunehmen. Für jede

Konzentration wächst die Dichtigkeit mit der Expositionszeit; dieser Zusammenhang wird weiter unten eingehender untersucht. Dagegen verdient die Tatsache, daß z. B. bei 20 Min. Exposition die chemische Wirkung einer 3proz. Lösung bedeutend größer ist als die einer 30proz. Lösung unter sonst gleichen Bedingungen, hier nähere Betrachtung. Ein solches Verhalten erklärt sich ungezwungen auf Grund der Untersuchungen Konowalows¹⁾ über den Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen. Der Dampfdruck von 30proz. Wasserstoff-superoxydlösung ist kleiner als der von Wasser, demnach auch kleiner als der Dampfdruck von H_2O_2 -Lösungen von geringem Prozentgehalt, z. B. einer 3proz. Lösung. Aus letzterer verdampft also pro Zeiteinheit die größere Menge $H_2O + H_2O_2$

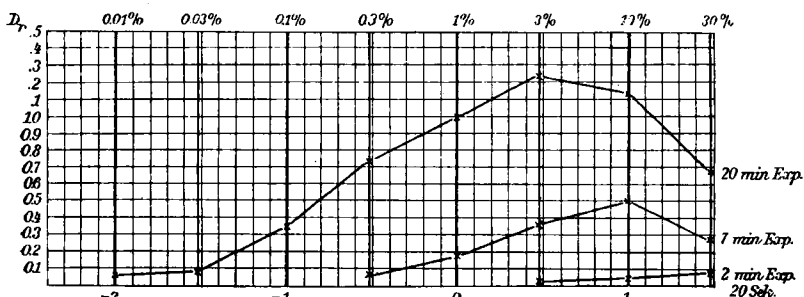


Fig. 5.

und aus Lösungen noch kleinerer Konzentration wird die gesamte verdampfte Menge noch größer sein. Nun hängt aber die chemische Wirkung nicht von der gesamten verdampften Menge, sondern von der pro Zeiteinheit aus dem Gemisch verdampfenden Menge H_2O_2 ab, und es ist durchaus plausibel, daß diese bei von Null ansteigender Konzentration einen Maximalwert erreicht, der beträchtlich größer sein kann als die aus der gesättigten Lösung verdampfende Menge.

Abhängigkeit von der Expositionszeit.

10. Für 3- und 30proz. Lösung haben wir den Einfluß der Expositionsdauer auf die photographische Wirkung näher

1) D. Konowalow, Wied. Ann. 14. p. 34 u. p. 219. 1881. Auch W. Nernst, Theoretische Chemie 2. Aufl. p. 111. 1898.

verfolgt. Es ist eine schon von Russell festgestellte Tatsache, daß bei sehr langer Einwirkung von H_2O_2 auf Bromsilbergelatine die anfangs starke Veränderung wieder abnimmt, daß also eine ähnliche Erscheinung auftritt wie die bei Lichtstrahlung als Solarisation bezeichnete. Diese Umkehrung wurde in unseren Versuchen (1 ccm H_2O_2 , 1 cm Abstand von der photographischen Platte, konstante Zimmertemperatur von 18°) erst bei einer Exposition von 17 Stunden beobachtet, für beide Lösungen. Das Zahlenmaterial findet sich in der folgenden Tab. 2, die graphische Darstellung der Beobachtungsergebnisse in der Fig. 6. E.-D. in Tab. 2 bedeutet Entwicklungsdauer.

Tabelle 2.

t (Sek.)	$\log t$	Ethinol		Eisenoxalat	
		E.-D. 60 Sek. H_2O_2 3 Proz. D_r	E.-D. 60 Sek. H_2O_2 30 Proz. D_r	E.-D. 60 Sek. H_2O_2 3 Proz. D_r	E.-D. 120 Sek. H_2O_2 3 Proz. D_r
60	1,778	0	0	0	0
300	2,477	0,168	0,098	0,109	0,177
600	2,778	0,326	0,216	0,091	0,230
1200	3,079	0,478	0,268	0,262	0,270
1800	3,255	0,798	0,382	0,065	0,152
2400	3,380	0,672	0,376	0,346	0,728
3000	3,477	0,807	0,398	0,262	0,368
3600	3,556	0,942	0,530	0,206	0,183
5400	3,732	1,020	0,682	0,198	0,234
7200	3,857	1,042	0,790	0,169	0,121
9000	3,954	0,822	0,662	0,181	0,216
10800	4,033	0,936	0,780	0,204	0,206
12600	4,100	0,870	0,780	0,097	0,116
14400	4,158	0,822	0,724	0,124	0,077
16200	4,210	0,792	0,688	0,143	0,134
18000	4,255	—	—	0,078	—
61200	4,787	1,500	1,646	—	—
75600	4,879	1,146	1,272	—	—
144000	5,158	0,676	0	—	—

In der Fig. 6 sind die beobachteten Werte einfach durch gerade Linien verbunden. Die Abszissen bedeuten Logarithmen der Expositionszeit, die Ordinaten relative Dichtigkeiten. Be-

trachten wir zunächst die oberen Linien, die für 3- und 30 proz. Lösung die bei Entwicklung mit Edinol erhaltenen Dichten wiedergeben, so erkennt man deutlich, wie für 3 proz. Lösung die photographische Wirkung unter den gegebenen Bedingungen größer ist als für 30 proz. Bei einer Exposition von etwa 8 Stunden sind die Wirkungen beider Lösungen gleich, dann überwiegt die 30 proz. Lösung etwas, und von 17 Stunden ab nimmt die Einwirkung beider Lösungen ab. Der Schnittpunkt beider Linienzüge bei 8 Stunden bezeichnet den Zustand, bei

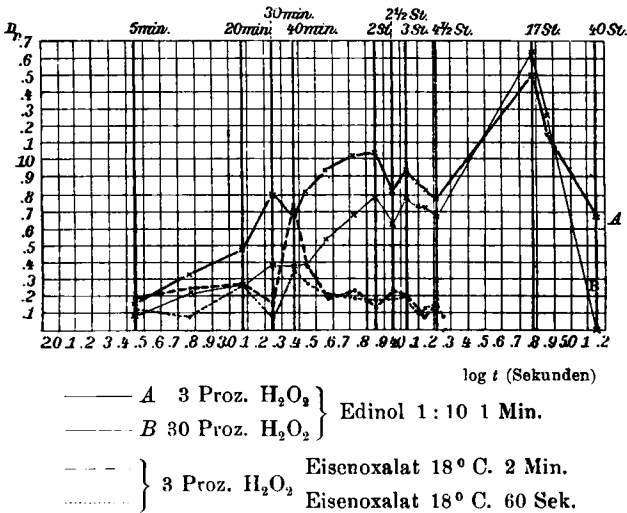


Fig. 6.

dem aus beiden Lösungen pro Zeiteinheit die gleiche Menge H_2O_2 verdampft.

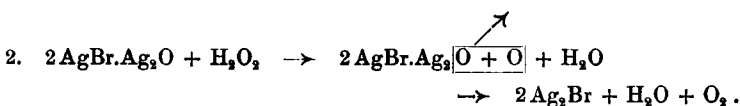
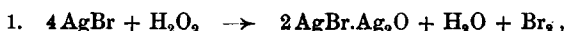
11. Die beiden Linienzüge A und B zeigen noch eine Eigentümlichkeit, die wir nicht aufgeklärt haben. Man sieht nämlich, daß je zwei untereinander liegende Punkte von A und B sich im allgemeinen in der Weise entsprechen, daß sie für gleiche Exposition die gleiche Bewegung nach oben oder unten zeigen. Nun sind zwar je zwei solcher Platten gleichzeitig in der gleichen Schale entwickelt, aber es ist ausgeschlossen, daß etwa von Entwicklungsdauer und Zusammensetzung der Entwicklerlösung die angedeutete Eigentümlichkeit abhänge, denn diese Faktoren sind soweit konstant gehalten,

als das überhaupt erreichbar ist. Auch läßt sich an den beiden unteren Linienzügen, welche bei Eisenoxalatentwicklung verschiedener Dauer mit 3 proz. Lösung erhalten sind, dieselbe Eigenschaft verfolgen. Bemerkenswert ist ferner, daß der alkalische Entwickler für einen Teil des Verlaufes der Linien dort ein Ansteigen ergibt, wo der saure eine Abnahme zeigt und umgekehrt. Es läßt sich darüber nur sagen, daß diese Unterschiede wahrscheinlich von dem entgegengesetzten Verhalten beider Entwickler gegen H_2O_2 herrühren.

Chemische Betrachtungen.

12. Ob die durch H_2O_2 bewirkte Veränderung von Bromsilbergelatine ähnlicher Natur ist wie die durch Licht erzeugte, läßt sich zwar nicht endgültig entscheiden, aber es gibt verschiedene Momente, die dafür sprechen. Erwähnt ist schon das Auftreten der Solarisation. Wir haben ferner gefunden, daß auch die Einwirkung von Brom auf die exponierte Schicht den Eindruck unentwickelbar macht, ähnlich wie das latente Lichtbild durch Brom zerstört wird.

Die Art des chemischen Vorganges kann man sich etwa nach folgendem Schema verlaufend denken:



Für die Bildung des Oxybromids berufen wir uns auf Meldola¹⁾, während andererseits die Umwandlung leicht reduzierbarer Metalloxyde durch Wasserstoffsperoxyd in der Weise verläuft²⁾, daß zunächst H_2O_2 in H_2O und aktiven Sauerstoff gespalten wird und daß letzterer mit dem Sauerstoffatom des Metalloxyds ein Molekül bildet.

Die Gleichungen sollen natürlich nur ein Bild davon geben, wie man sich den wahrscheinlichen Verlauf der Reaktion anschaulich machen kann.

1) R. Meldola, The Chemistry of Photography p. 56. London 1891.

2) H. Erdmann, Anorg. Chem. p. 141. 1900; auch V. v. Richter, Lehrb. d. anorgan. Chem. p. 110. 1902.

Zusammenfassung.

1. Sofern man geradlinige Ausbreitung und Durchgang durch Metalle als Beweis für einen Strahlungsvorgang ansehen will, kann aus unseren Versuchen auf eine Strahlung des Wasserstoffsperoxyds nicht geschlossen werden.

2. Die photographischen Wirkungen von Wasserstoffsperoxyd können nicht unmittelbar von Sauerstoffionen herrühren.

3. Die Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Bromsilbergelatine zeigt eine beträchtliche Abhängigkeit von der Temperatur. Diese große Temperaturempfindlichkeit bedingt die Erscheinungen der sogenannten Randwirkung und Rückabbildung. Bei konstanter und gleicher Temperatur von H_2O_2 und Bromsilber bleiben diese Erscheinungen aus.

4. Die photographische Wirkung wächst mit der Konzentration bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab. Sie hängt ab von der in der Zeiteinheit verdampfenden Menge Wasserstoffsperoxyd und ist, weil die Verdampfung aus einem Flüssigkeitsgemisch, $H_2O_2 + H_2O$, erfolgt, unter Umständen für 3 proz. Lösung größer als für 30 proz.

5. Bei gleicher Konzentration wächst die chemische Veränderung mit der Dauer der Einwirkung. Nach Erreichung eines Maximalwertes tritt eine solarisationsähnliche Umkehrung ein.

Hannover, Physik. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule,
1. März 1905.

(Eingegangen 4. März 1905.)
