

Untersuchungen über umkehrbare photochemische Vorgänge.

Von R. Luther.

(Schluss.)

III. Chemische Natur des geschwärzten Produktes.

Die in dem vorigen Kapitel gewonnenen Zahlen für die Oxydationspotentiale der Systeme geschwärztes | helles Silberhaloid gestatten uns, auf indirektem Wege einige Wahrscheinlichkeitsschlüsse auf die chemische Natur des geschwärzten Produktes und mithin auch des latenten Bildes zu ziehen.

Das Prinzip dieser indirekten Methode lässt sich am besten an einem wohlbekannten analogen Fall exemplifizieren:

Angenommen, es sollten die Hydrate des Kupfersulfats systematisch aufgesucht werden. Man würde zu dem Zweck am besten eine bestimmte Menge Kupfersulfatanhydrid nehmen, successive mit kleinen aber bekannten Wassermengen versetzen und den Wasserdampfdruck nach jedesmaligem Wasserzusatz bestimmen. Wenn man die Dampfdrucke als Ordinaten, die zugefügten Wassermengen als Abscissen wählt, so erhält man eine treppenförmige Kurve (Fig. 10).

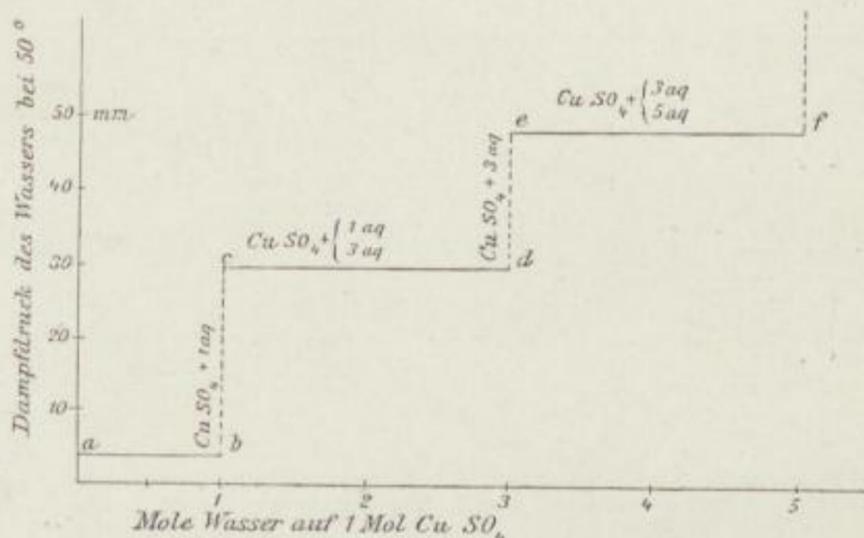


Fig. 10.

Die horizontalen Stücke *ab*, *cd*, *ef* entsprechen dem Vorhandensein zweier Hydrate nebeneinander, die vertikalen Stücke *bc*, *de* dem Verschwinden des niedrigeren Hydrats und dem Auftreten des nächstfolgenden. Bei den vertikalen Stücken besteht der feste Körper nur aus einer Phase und hat genau die Zusammensetzung des beiden Nachbargebieten gemeinsamen Hydrats. Wenn in messbaren Mengen und in endlicher Zeit feste Lösungen auftreten, so sind die Stücke *bc*, *de* nicht vertikal, sondern geneigt. Treten zwei miteinander gesättigte Lösungen auf, so ist der Dampfdruck natürlich wieder unabhängig vom Mengenverhältnis der beiden Phasen. Man kann aber diesen Fall von einer Koexistenz zweier chemischer Verbindungen dadurch unterscheiden, dass die Zusammensetzung der beiden Phasen in dem einen Falle mit der Temperatur variabel, das andere Mal innerhalb gewisser Temperaturgrenzen konstant sein wird. Die Zusammensetzung zweier nicht mischbarer fester Lösungen wird im allgemeinen auch durch keine einfache Formel ausdrückbar sein.

Bringen wir ein Gemenge von $\text{CuSO}_4 + 3 \text{ aq}$ und $\text{CuSO}_4 + 1 \text{ aq}$ in einen abgeschlossenen Raum, in welchem eine grössere Menge derartig konzentrierter