

Schwefelsäure vorhanden ist, dass der Dampfdruck 31 mm beträgt, so muss natürlich Wasser aus der Schwefelsäure so lange nach dem Salzgemenge destillieren, bis alles in das Hydrat $\text{CuSO}_4 + 3 \text{aq}$ verwandelt ist. Eine Schwefelsäure vom Wasserdampfdruck 29 mm würde umgekehrt alles in $\text{CuSO}_4 + 1 \text{aq}$ verwandeln.

Genau dieselben Überlegungen lassen sich natürlich auf alle die Fälle anwenden, wo ein fester Stoff mit einem Gas feste Verbindungen giebt. Auch auf unseren Fall lassen sich die Überlegungen anwenden.

Setzt man zu metallischem Silber successive bekannte Mengen Chlor oder Brom und misst nach jedem Zusatz die Gleichgewichtskonzentration des Halogens, so wird man eine Treppe mit horizontalen oder schrägen Stufen erhalten, jenachdem die entstehenden Stoffe miteinander feste Lösungen bilden können oder nicht. Die Stellen, wo plötzliche Sprünge der Gleichgewichtskonzentrationen auftreten, geben die Zusammensetzung der beiden Nachbargebieten gemeinsamen Verbindung an. Endlich giebt die Kenntnis der Gleichgewichtskonzentration ein Mittel, um eine gegebene Probe zu identifizieren.

Analytisch lässt sich die sehr geringe Gleichgewichtskonzentration nicht gut messen. Ich bestimmte daher die Konzentration des Halogens im Gleichgewichts-

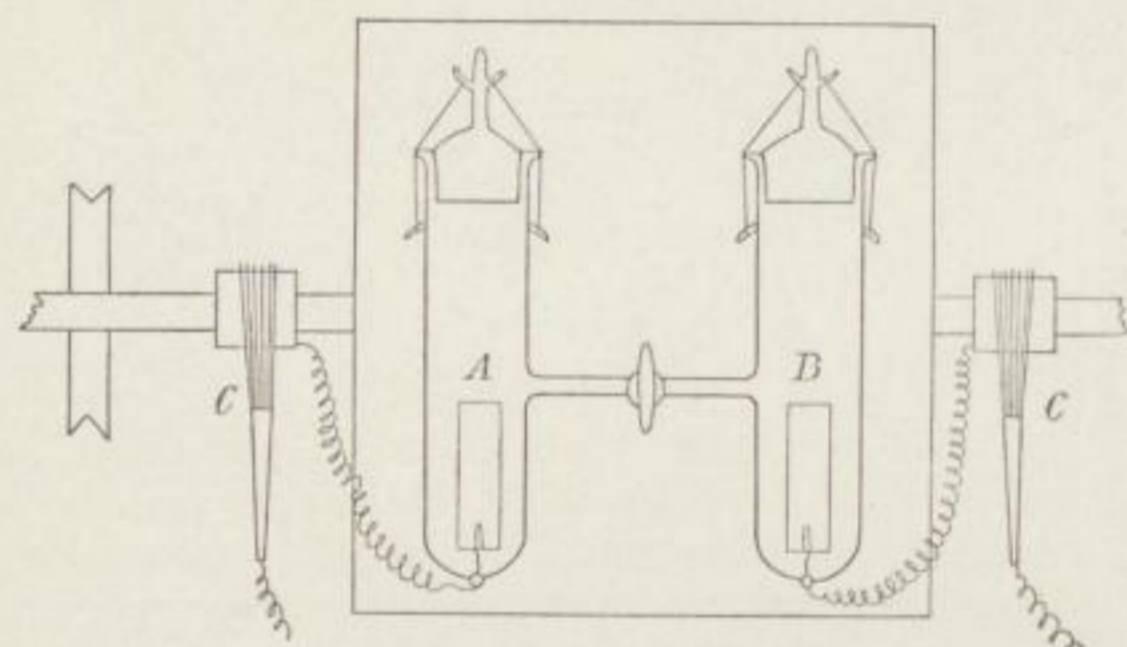


Fig. 11.

zustande elektromotorisch mit Hilfe einer eingetauchten Platinelektrode. Als Vergleichselektrode diente ein stark versilbertes Platinblech, welches in $\frac{1}{10}$ normaler Halogenwasserstoff-Lösung tauchte, die überschüssiges festes Silberhaloid enthielt. Es stellte sich im Laufe der Versuche heraus, dass mancherlei störende Umstände (die noch näher zu untersuchen sind) vorliegen, und dass die konstantesten Zahlen dann erhalten werden, wenn man die ganzen Zellen dauernd schüttelt und deren elektromotorische Kraft während des Schüttelns misst. Es diente daher zu den Messungen der in Fig. 11 abgebildete Apparat. Er besteht aus einem mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen H-Gefäß, in welches die beiden Platinelektroden A und B eingeschmolzen waren. A war stark versilbert. In das betreffende Rohr kam $\frac{1}{10}$ normaler Halogenwasserstofflösung, die mit Chlor- resp. Bromsilber gesättigt war. In das Rohr B kam eine abgewogene Menge (ca. 0,15 g) Silberpulver. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass zunächst das Rohr B vollständig mit chlorfreier $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure gefüllt wurde; darauf wurden 10 ccm der Salzsäure mittels einer Pipette abgehoben und durch 10 ccm einer titrierten Lösung von Chlor in $\frac{1}{10}$ n. HCl ersetzt. Das Rohr B wurde darauf mit dem Stöpsel versehen, im Schüttelapparat geschüttelt, wobei von Zeit zu Zeit die E. M. K. bestimmt wurde. Um während des Schüttelns die elektromotorische Kraft messen zu können, waren die Elektroden mit zwei isolierten Ringen verbunden, die auf der Achse des Schüttelapparates saßen. Zwei Bürsten CC vermittelten die weitere Leitung. Den elektro-

zustande elektromotorisch mit Hilfe einer eingetauchten Platinelektrode. Als Vergleichselektrode diente ein stark versilbertes Platinblech, welches in $\frac{1}{10}$ normaler Halogenwasserstoff-Lösung tauchte, die überschüssiges festes Silberhaloid enthielt. Es stellte sich im Laufe der Versuche heraus, dass mancherlei störende Um-