

geführt.

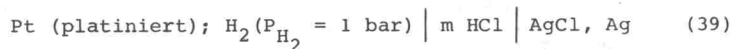
Das Ergebnis der beschriebenen eigenen Messungen ist, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Wasserstoff an der hier verwendeten blanken Platinelektrode neben einer unter Umständen vorhandenen Hemmung der Adsorption auch von der Geschwindigkeit des Antransports von molekularem Wasserstoff bestimmt wird.

Die Ermittlung des Aktivierungsvolumens der Adsorptionsreaktion erschien unter diesen Umständen und beim derzeitigen Stand der Kenntnisse als zu kompliziert, da dazu eingehende Untersuchungen über die Druckabhängigkeit der Diffusionskonstanten des molekularem Wasserstoffs notwendig gewesen wären.

4.2. Das partielle Molvolumen und die partielle molale Kom-
pressibilität des Wasserstoffs in Elektrolytlösungen

4.2.1. In reinen Salzsäurelösungen

Die Spannung E der reversiblen Zelle



wurde in Abhängigkeit vom Druck und von der Elektrolytkonzentration gemessen und daraus das partielle Molvolumen und die partielle molale Kompressibilität K_{H_2} des gelösten Wasserstoffs bestimmt. Gl. (5) nimmt für die Zelle (39) die spezielle Form (40) an:

$$\Delta V = v_{\text{AgCl}} + \frac{1}{2} v_{\text{H}_2} - v_{\text{Ag}} - v_{\text{HCl}} \quad (40).$$

Mit (6) folgt aus (40) für die Reaktionskompressibilität

$$-\Delta K = -K_{\text{AgCl}} - \frac{1}{2} K_{\text{H}_2} + K_{\text{Ag}} + K_{\text{HCl}} \quad (41).$$

Die Molvolumina⁴²⁾ und die Kompressibilitäten⁴³⁾ der reinen festen Stoffe Ag und AgCl und die partiellen Molvolumina^{26,28,44,45)} und die partiellen molalen Kompressibilitäten²⁶⁾ von Salzsäure in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentrationen waren bekannt. Die zur Rechnung verwendeten Werte für die Molvolumina und die Kompressibilitäten der festen Stoffe sind in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1 (42,43)

	V [cm ³ ·Mol ⁻¹]	$K \cdot 10^5$ [cm ³ ·Mol ⁻¹ ·bar ⁻¹]
Ag	10.3	1.01
AgCl	25.8	6.2

Das partielle Molvolumen von Salzsäure in Abhängigkeit von der Konzentration wurde den sehr genauen Dichtemessungen von Wirth²⁸⁾ entnommen. Die Umrechnung in partielle Molvolumina ist in Abb. 8 durch Kurve I wiedergegeben. Die Messungen von Wirth stimmen bei Konzentration ≥ 0.1 m sehr gut mit den Ergebnissen anderer Autoren⁴⁵⁾ überein. Vergleicht man jedoch die in der Literatur angegebenen Werte für das partielle Molvolumen von Salzsäure bei unendlicher Verdünnung, so findet man Abweichungen von einigen Zehntel cm³. Die Ursache dieser Abweichungen ist, daß auf den Wert bei unend-