

scheinbaren Molvolumens aller 1:1 Elektrolyte, die von Redlich und Rosenfeld⁴⁶⁾ auf der Grundlage der Debye-Hückel-Theorie abgeleitet wurde. Die theoretische Grenzneigung wird erwartungsgemäß nur bei Konzentrationen $\leq 10^{-4}$ m beobachtet. Neuere Messungen von Vaslow⁴⁷⁾ in Alkalichloridlösungen bis zu Konzentrationen von etwa 4 m wiesen darauf hin, daß die von Wirth²⁸⁾ angegebene empirische Neigung S_V bei Konzentrationen ≥ 1.5 m nicht mehr gültig ist.

Betrachtet man alle von verschiedenen Autoren^{28,45,47)} für verschiedene Konzentrationsbereiche mitgeteilten experimentellen Ergebnisse, so kann man die Abhängigkeit der scheinbaren Molvolumina der 1:1-Elektrolyte von der Wurzel aus der Elektrolytkonzentration bis zu etwa 4 m so darstellen, daß sich drei lineare Bereiche verschiedener Steigung ergeben. Das könnte auf eine konzentrationsabhängige Reorganisation der Solvathülle der Ionen zurückzuführen sein.

Die an der Zelle (39) bei Atmosphärendruck in Lösungen verschiedener Salzsäureaktivität gemessenen Spannungen führten auf ein Normalpotential, das systematisch etwa 2 mV kleiner als der Literaturwert^{16,26,48)} war. Dieser systematische Fehler ließ sich auf die Wirkung zweier Ursachen zurückführen, nämlich auf die irreversible Reduktion des Silberchlorids durch Wasserstoff⁴⁸⁾ und darauf, daß der Wasserstoffpartialdruck nicht genau $P = 1$ bar, sondern oft kleiner war. Der Wasserstoffpartialdruck nahm mit der Zeit nach Herstellung der Lösung laufend ab, weil Wasserstoff durch die Teflonzelle in das Hydrauliköl im Autoklaven diffundierte. Dadurch sank die Zellspannung im Laufe der Zeit, jedoch so langsam, daß der Effekt innerhalb der zur Messung der Druckabhängigkeit notwendigen Zeit vernachlässigt werden konnte.

Da sich der Sauerstoff nie völlig aus der Lösung ausschließen läßt, könnte die Zellspannung auch durch die Reaktion des Sauerstoffs an der Wasserstoffelektrode herabgesetzt werden. Dieser Einfluß ist sicher vernachlässigbar, da die Austauschstromdichte der reversiblen Wasserstoffelektrode am platinieren Platin um mehrere Größenordnungen höher war als die Stromdichte zur Reduktion von Sauerstoff.

Statistische Schwankungen des aus den Experimenten ermittelten Normalpotentials lagen bei ± 1 mV. Diese Schwankungen entsprachen der Genauigkeit, mit der die Zusammensetzung der Lösung bekannt war. Die Druckabhängigkeit der Zellspannung war bei konstanter Zusammensetzung des Elektrolyten innerhalb der Meßgenauigkeit von dem Unterschied zwischen der gemessenen Zellspannung und der aus den Literaturdaten und der Lösungszusammensetzung berechneten Zellspannung unabhängig.

Als Beispiel für die Änderungen der Zellspannungen mit dem Druck sind in Abb. 10 die Ergebnisse von drei Messungen in 0.02 m, 0.405 m und 0.815 m HCl-Lösungen dargestellt. Das für (39) geltende Reaktionsvolumen erhält man nach (5) aus der Neigung der gemessenen Beziehung $E(P)$. Die Abbildung zeigt, daß die Neigung und damit ΔV vom Druck abhängen. Daraus ergibt sich nach (6) die Reaktionskompressibilität ΔK . Aus den Grenzneigungen der abgebildeten Kurven bei $P = 1$ bar erhält man die für Normaldruck geltenden Reaktionsvolumina ΔV_1 der Reaktion (39) in Abhängigkeit von den drei Elektrolytkonzentrationen. Für die Faraday-Konstante F und für n wurden die Werte $F = 965.52 \text{ l}\cdot\text{bar}\cdot\text{V}^{-1}$ und $n = 1$ in (5) eingesetzt. Mit den gefundenen Reaktionsvolumina und den bei den jeweiligen Konzentrationen bekannten Größen V_{HCl} , V_{Ag} und V_{AgCl} kann man aus (40) das gesuch-