



Abb. 10. Die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung der Zelle (39) bei verschiedenen Drücken und der Zellspannung bei Atmosphärendruck

(O) 0.02 m HCl, (□) 0.405 m HCl, (Δ) 0.815 m HCl

Die ausgezogenen Kurven sind nach (47) mit $\overline{\Delta K}$ berechnet.

te partielle Molvolumen V_{H_2} des gelösten Wasserstoffs bei $P = 1$ bar berechnen.

In Abb. 10 ist als Beispiel die Grenzneigung bei $P = 1$ bar für die in 0.405 m HCl-Lösung gemessene Kurve eingezeichnet. Aus ihr folgt ein Reaktionsvolumen $\Delta V_1 = 7.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$, mit dem sich aus (40) das partielle Molvolumen des Wasserstoffs zu $V_{\text{H}_2} = 21.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ errechnet. Für die partiellen Molvolumina von Silber und Silberchlorid wurden die in Tab. 1 angegebenen Werte benutzt. Das für eine Konzentration von $m_{\text{HCl}} = 0.405 \text{ m}$ geltende partielle Molvolumen von Salzsäure $V_{\text{HCl}} = 18.95 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ wurde aus Abb. 8 entnommen.

Der Fehler, den man macht, wenn man die Reaktionsvolumina ΔV_1 aus den Grenzneigungen bei $P = 1$ bar auf graphischem Wege ermittelt, beträgt etwa $\pm 2,5 \%$. Genauere Verfahren zur Bestimmung von ΔV_1 werden weiter unten beschrieben. Damit ergibt sich ΔV_1 auf etwa $\pm 1,5 \%$ genau.

Abb. 11 zeigt die partiellen Molvolumina des Wasserstoffs bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten. Bis zu Konzentrationen von knapp 1 m wird eine lineare Beziehung beobachtet. Die Extrapolation der Geraden auf verschwindende Elektrolytkonzentration führt zum partiellen Molvolumen des Wasserstoffs in reinem Wasser $V_{\text{H}_2}^0 = 24.5 (\pm 0.5) \text{ cm}^3 / \text{Mol}$. Dieser Wert kann mit dem von Krichevsky und Ilyinskaja⁴⁹⁾ dilatometrisch bestimmten Wert $V_{\text{H}_2}^0 = 26 \text{ cm}^3 / \text{Mol}$ verglichen werden, der schätzungsweise auf $\pm 5 \%$ genau ist.

Das partielle Molvolumen des Wasserstoffs in Abhängigkeit vom Druck und die partielle molale Kompressibilität des Wasserstoffs ergeben sich nach (41) aus der Reaktionskompressibilität ΔK . Die Reaktionskompressibilität von (39) wird im wesentlichen durch die Kompressibilitäten des Wasserstoffs und der Salzsäure bestimmt. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte für die Kompressibi-