

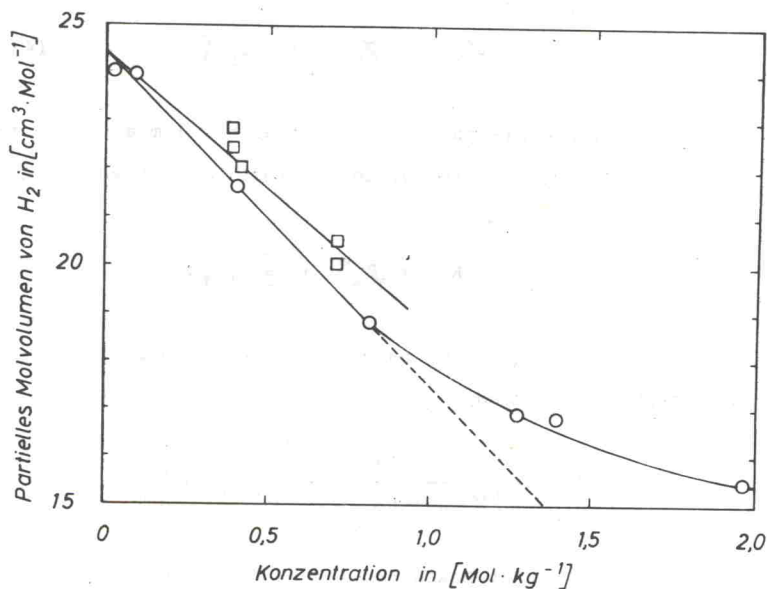


Abb. 11. Das partielle Molvolumen von gelöstem Wasserstoff bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration (O) Salzsäure, (□) Natriumchlorid-Salzsäure, wobei $m_{\text{HCl}} \ll m_{\text{NaCl}}$

litäten von Silber und Silberchlorid liegen um etwa zwei Größenordnungen niedriger als die von Wasserstoff und Salzsäure und können deshalb praktisch vernachlässigt werden. Die Kompressibilität von Wasserstoff ergibt sich demnach aus (41), wenn ΔK und die Kompressibilität von Salzsäure bekannt sind.

Die scheinbaren molalen Kompressibilitäten von Salzsäure in Abhängigkeit von der Konzentration werden durch die

empirische Gleichung²⁴⁾

$$\phi_K = \phi_K^o + s_K \sqrt{c} \quad (43)$$

beschrieben, die bis zu Konzentrationen von 1 m als gültig anzusehen ist. Die partielle molale Kompressibilität wurde mit der Beziehung

$$K = \phi_K^o + \frac{3}{2} s_K \sqrt{c} \quad (44)$$

berechnet. Gl. (44) folgt näherungsweise aus der Differentiation der exakten Beziehung

$$v = \phi_v + \left[\frac{1000 - c \phi_v}{2000 + c^{3/2} \partial \phi_v / \partial \sqrt{c}} \right] c^{1/2} \frac{\partial \phi_v}{\partial \sqrt{c}} \quad (45)$$

nach dem Druck unter Beachtung von (43) und (6). Gl. (45) ist von Geffken⁵⁰⁾ angegeben worden. Für die scheinbare molale Kompressibilität von Salzsäure, die bei unendlicher Verdünnung mit der partiellen molalen Kompressibilität identisch ist, wurde der von Harned und Owen²⁴⁾ angegebene Wert $\phi_{K,HCl}^o = -0.83 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ bar}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ und für die Steigung in (44) der Wert $s_{K,HCl} = 0.3 \cdot 10^{-3}$ verwendet.

Zur Ermittlung der Reaktionskompressibilität aus der Druckabhängigkeit der Zellspannung sind zwei verschiedene Wege eingeschlagen worden. Zunächst wurde versucht, die experimentell gefundene Beziehung E(P) näherungsweise mit Hilfe einer vom Druck unabhängigen "mittleren" Reaktionskompressibilität $\bar{\Delta K}$ zu erklären. Ein Hinweis, daß diese Annahme unter Umständen eine brauchbare erste Näherung für den in Frage kommenden Druckbereich bis 2.5 kbar darstellt, ergab sich aus neueren Ar-