

worfen wäre. P_e hängt von der Art und von der Konzentration des Elektrolyten, aber in erster Näherung nicht vom äußeren Druck ab.

Mit der sogenannten Tait-Gibson-Beziehung haben Owen und Brinkley²⁵⁾ die Druckabhängigkeit von Reaktionsvolumina und Reaktionskompressibilitäten von Dissoziationsgleichgewichten berechnet. Mangels zuverlässiger experimenteller Daten konnten die Berechnungen jedoch von Owen und Brinkley nicht geprüft werden.

Für die Druckabhängigkeit von Zellspannungen ergibt sich mit der Tait-Gibson-Beziehung die in Kapitel 2.1. angegebene Gleichung (8), die für unendliche Verdünnung gilt. Für beliebige Elektrolytkonzentrationen gilt für die Kompressibilität beim Druck P ²⁵⁾:

$$K_P = K_1 \left[\frac{B + P_e + 1}{B + P_e + P} \right]^2 \quad (49)$$

und nach Integration und unter Beachtung von (5)

$$n \cdot F (E_P - E_{1}) = \Delta V_1 (P-1) - \Delta K_1 \left[(B+P_e+1)(P-1) - (B+P_e+1)^2 \cdot \ln \left(\frac{B + P_e + P}{B + P_e + 1} \right) \right] \quad (50)$$

B ist der bereits in Kapitel 2.1. angegebene druckunabhängige Parameter der ursprünglichen Tait-Beziehung⁵³⁾, der für verschiedene Lösungsmittel unterschiedliche Werte annimmt²⁴⁾.

Der Parameter P_e ist von Gibson⁵⁴⁾ für viele Salze in Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt worden. P_e ist annähernd proportional der Konzentration und der Ladung der Ionen. Für 2:1- und 2:2-Elektrolyte ergeben sich im allgemeinen etwa doppelt so große Quotienten dP_e/dm wie für 1:1-Elektrolyte.

In Abb. 14 sind die Meßergebnisse der Druckabhängigkeit der Zellspannungen bei verschiedenen Konzentrationen dar-

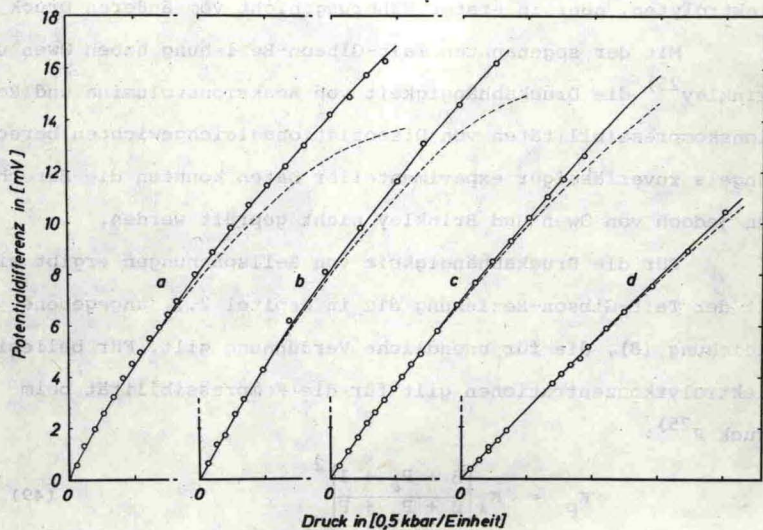


Abb. 14. Die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung der Zelle (39) bei verschiedenen Drucken und der Zellspannung bei Atmosphärendruck.

(a) 0.02 m HCl, (b) 0.087 m HCl, (c) 0.405 m HCl, (d) 0.815 m HCl.

Die ausgezogenen Kurven wurden mit der Tait-Gibson-Beziehung (50) berechnet. Die gestrichelten Kurven wurden nach (47) mit den in (50) verwendeten Werten für ΔK_1 berechnet.

gestellt. Bis auf die Messung in 0.087 m HCl-Lösung entsprechen die Meßkurven denen in Abb. 10. Im Unterschied zu Abb. 10 sind jedoch die berechneten Kurven in Abb. 14 mit (50) ermittelt worden. Für die Rechnung wurden dieselben Reaktionsvolumina ΔV_1 wie in Abb. 10 verwendet. Die Werte für ΔK_1 wurden so gewählt,