

daß sich die bestmögliche Anpassung an die Meßwerte ergab. Der Parameter P_e in (50) war für Salzsäure nicht bekannt. Für den hier interessierenden Konzentrationsbereich bis $m_{\text{HCl}} \sim 1 \text{ m}$ ergab sich jedoch, daß selbst mit den höchsten von Gibson⁵⁴⁾ für 1:1-Elektrolyte angegebenen P_e -Werten ($P_e \approx 0.6 \text{ kbar}$ für 1 m Natronlauge) die nach (50) mit und ohne Berücksichtigung von P_e errechneten Kurven um maximal 0.5 % voneinander abwichen.

Abb. 14 zeigt, daß sich im Gegensatz zu Abb. 10 die Experimente bei allen Drucken und Konzentrationen sehr gut mit der empirischen Tait-Gibson-Beziehung beschreiben lassen. Die ursprünglich für Zweistoffsysteme Lösungsmittel/Elektrolyt angegebene Beziehung läßt sich auf das hier vorliegende Dreistoffsystem Wasser/Elektrolyt/gelöstes Gas anwenden. Die Tait-Gibson-Beziehung gilt also auch für kleine Elektrolytkonzentrationen und vernachlässigbare P_e -Werte von Nichtelektrolyten. Die gestrichelten Kurven in Abb. 14 sind nach (47) berechnet worden. Jedoch wurde statt $\bar{\Delta K}$ die Reaktionskompressibilität ΔK_1 eingesetzt. Diese Kurven zeigen, daß mit wachsender Elektrolytkonzentration die Beziehung $E(P)$ durch eine druckunabhängige Kompressibilität ΔK_1 in einem wachsenden Druckbereich beschrieben wird. Bei Konzentrationen $m_{\text{HCl}} > 0.4 \text{ m}$ lassen sich die Experimente innerhalb der Meßgenauigkeit bis $P = 2.5 \text{ kbar}$ sowohl durch (47) als auch durch (50) gleich gut darstellen, weil die Kompressibilitäten bei hohen Elektrolytkonzentrationen relativ klein sind.

Die partielle molale Kompressibilität K_{H_2} des Wasserstoffs bei Atmosphärendruck ist in Abb. 15 in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration aufgetragen. Der Vergleich mit Abb. 13 zeigt, daß in Abb. 15 für K_{H_2} bei niedrigen Konzentrationen etwa um einen Faktor 1.5 höhere Werte gefunden werden. Bei einer Konzentration

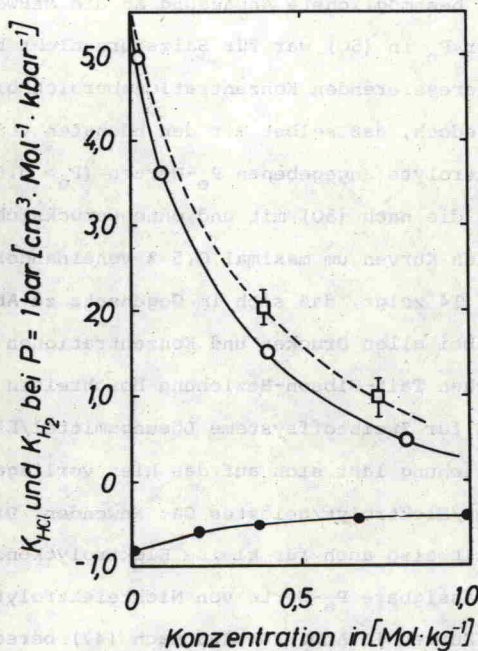


Abb. 15. Partielle molale Kompressibilität von gelöstem Wasserstoff bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration (O), bzw. von der NaCl/HCl-Konzentration (\square), wobei $m_{HCl} \ll m_{NaCl}$.

Partielle molale Kompressibilität von Salzsäure (\bullet) in Abhängigkeit von der Konzentration, berechnet nach (44) aus Literaturdaten.

von $m_{HCl} \approx 1 \text{ m}$ werden die Differenzen $K_{H_2} - \bar{K}_{H_2}$ sehr klein. Die Extrapolation von K_{H_2} auf eine unendlich verdünnte Elektrolytlösung läßt sich in Abb. 15 nicht sicher durchführen. Eine Abschätzung ergibt für $K_{H_2}^0$ einen Wert von $K_{H_2}^0 \approx 5.5 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$.