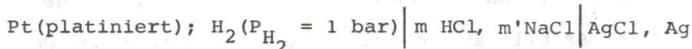


Die Konzentrationsabhängigkeit von K_{H_2} folgt in dem Konzentrationsbereich, in dem die Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden, weder einem Wurzelgesetz wie (44), das für die Kompressibilität von Elektrolytlösungen gilt, noch einer linearen Beziehung, wie sie für reine Nichtelektrolytlösungen zum Teil gefunden wurde²⁴⁾.

In Abb. 15 ist zum Vergleich die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molalen Kompressibilität von Salzsäure aufgetragen. Man sieht, daß für alle Konzentrationen K_{HCl} stets klein gegen K_{H_2} ist und folglich ΔK_1 im wesentlichen durch K_{H_2} bestimmt wird.

4.2.2. In gemischten Salzsäure/Natriumchloridlösungen

Die in Kapitel 4.2.1. beschriebenen Untersuchungen wurden auch an der reversiblen Zelle



durchgeführt. Für das Reaktionsvolumen dieser Zelle gilt ebenfalls (40). Voraussetzung für die Bestimmung von V_{H_2} ist jedoch die Kenntnis des partiellen Molvolumens von Salzsäure in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration, bzw. von der Ionenstärke des gemischten Elektrolyten. Die notwendigen Daten konnten wiederum den Arbeiten von Wirth²⁸⁾ entnommen werden, die offenbar bis heute die einzigen Messungen von Partialvolumina in gemischten Elektrolyten sind. Kurve II in Abb. 8 zeigt die von Wirth aus Dichtemessungen erhaltenen Werte. Die gestrichelte Gerade verbindet die Werte für das Partialvolumen von Salzsäure bei unend-

licher Verdünnung in Lösungen bestimmter NaCl-Konzentration. Die Kurvenäste II a, b beschreiben die Veränderung des Partialvolumens von Salzsäure mit der HCl-Konzentration bei einer konstanten Konzentration an Natriumchlorid. Abb. 8 zeigt, daß das Partialvolumen von Salzsäure in NaCl-Lösungen größer ist als in reinen HCl-Lösungen. Die in der Zelle (51) verwendeten Mischelektrolyte waren etwa 0.07 m an Salzsäure, so daß für die verwendeten Mischungen verschiedener NaCl-Konzentration das Partialvolumen von Salzsäure mit Hilfe der Kurven II bzw. II a, b in Abb. 8 mit einer Genauigkeit von etwa $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ angegeben werden konnte.

Über die Kompressibilitäten in Mischelektrolyten sind keine Untersuchungen bekannt. Man kann die Kompressibilitäten jedoch nach zwei verschiedenen Methoden abschätzen. Die zur Bestimmung von K_{H_2} nach (41) notwendige Konzentrationsabhängigkeit der Kompressibilität von Salzsäure in NaCl-Lösungen kann man aus (44) ermitteln, wenn man an Stelle von c die Ionenstärke der Mischung einsetzt und den für Salzsäure geltenden empirischen Faktor $S_{K,HCl}$ verwendet. Dabei wird die Voraussetzung gemacht, daß die Kompressibilität von Salzsäure von der HCl- und NaCl-Konzentration in gleicher Weise beeinflusst wird. Aus den von Gibson⁵⁴⁾ für 1:1-Elektrolyte ermittelten P_e -Werten geht hervor, daß dies nur eine relativ grobe Näherung darstellt. Die P_e -Werte hängen stark von der Art des Salzes ab. Dies wirkt sich jedoch nur bei hohen Elektrolytkonzentrationen aus, für die nicht mehr gilt $P_e \ll B$.

Wenn man andererseits die Annahme macht, daß durch den Zusatz von Natriumchlorid zu einer HCl-Lösung ein "innerer Druck" P_e erzeugt wird, der sich auf Salzsäure wie ein äußerer Druck P auswirkt, kann man mit (7) für die Kompressibilität $K_{HCl}^{0,*}$ von