

Salzsäure in unendlich verdünnter HCl-Lösung und endlicher NaCl-Konzentration schreiben<sup>25)</sup>:

$$K_{\text{HCl}}^{\text{O}*} = K_{\text{HCl}}^{\text{O}} \left[ \frac{B + 1}{B + P_{e, \text{NaCl}}} \right] \quad (52)$$

Die beiden Methoden führen auf etwas unterschiedliche Werte für  $K_{\text{HCl}}$ . Wie stark sich diese Unterschiede auf die Ermittlung von  $\overline{K}_{\text{H}_2}$  bzw.  $K_{\text{H}_2}$  auswirken, wird auf S.68 näher erläutert.

Die theoretischen Zellspannungen von (51) bei Atmosphärendruck wurden nach

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{HCl}}'^2 \cdot m_{\text{HCl}} (m_{\text{HCl}} + m_{\text{NaCl}}) \quad (53)$$

berechnet. Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\text{HCl}}'$  in der gemischten Lösung wurde die Harnedsche Regel

$$\log \gamma_{\text{HCl}}' = \log \gamma_{\text{HCl}} - \beta \cdot m_{\text{NaCl}} \quad (54)$$

benutzt, die für HCl/NaCl-Mischungen im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 3 m gültig ist<sup>24)</sup>. In (54) ist  $\gamma_{\text{HCl}}$  der Aktivitätskoeffizient der reinen HCl-Lösung. Für  $\beta$  wurden die von Harned<sup>24)</sup> angegebenen Werte verwendet. Zur Umrechnung der aus den Analysen folgenden Molaritäten in Molalitäten wurde näherungsweise die Dichte der reinen NaCl-Lösung verwendet.

In Abb. 16 ist die Druckabhängigkeit der Zellspannung von (51) für zwei HCl,NaCl-Gemische mit den Gesamtkonzentrationen 0.393 m und 0.728 m aufgetragen. Die HCl-Konzentration war jeweils  $m_{\text{HCl}} \approx 0.07$  m. Wie bei reinen HCl-Lösungen ließen sich in diesem Konzentrationsbereich die Experimente innerhalb der Meß-

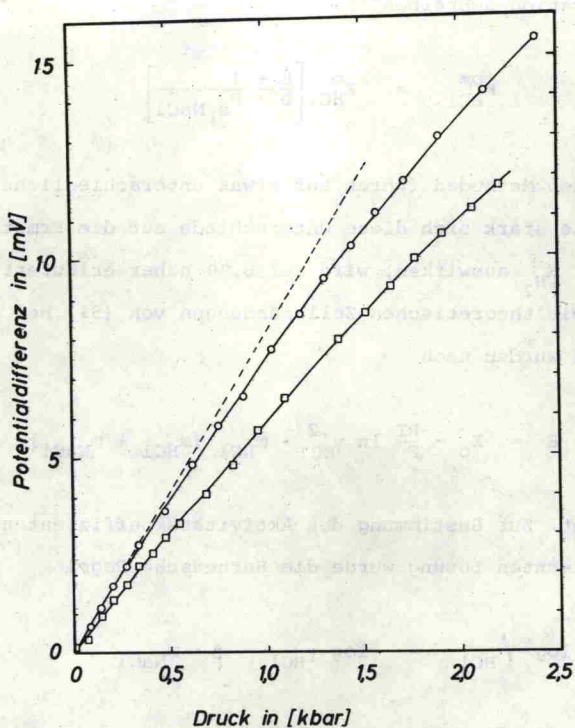


Abb. 16. Die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung der Zelle (51) bei verschiedenen Drucken und der Zellspannung bei Atmosphärendruck.

(O) 0.069 m HCl + 0.322 m NaCl, (□) 0.077 m HCl + 0.642 m NaCl.

Die bei  $P = 1$  bar gestrichelt eingezeichnete Grenzneigung entspricht einem Reaktionsvolumen  $\Delta V_1 = 7.82 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ .

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