

Salzsäure in unendlich verdünnter HCl-Lösung und endlicher NaCl-Konzentration schreiben²⁵⁾:

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

Die beiden Methoden führen auf etwas unterschiedliche Werte für K_{HCl} . Wie stark sich diese Unterschiede auf die Ermittlung von $\overline{K}_{\text{H}_2}$ bzw. K_{H_2} auswirken, wird auf S.68 näher erläutert.

Die theoretischen Zellspannungen von (51) bei Atmosphärendruck wurden nach

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

berechnet. Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten γ_{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 ist²⁴⁾. In (54) ist γ_{HCl} der Aktivitätskoeffizient der reinen HCl-Lösung. Für β wurden die von Harned²⁴⁾ 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-

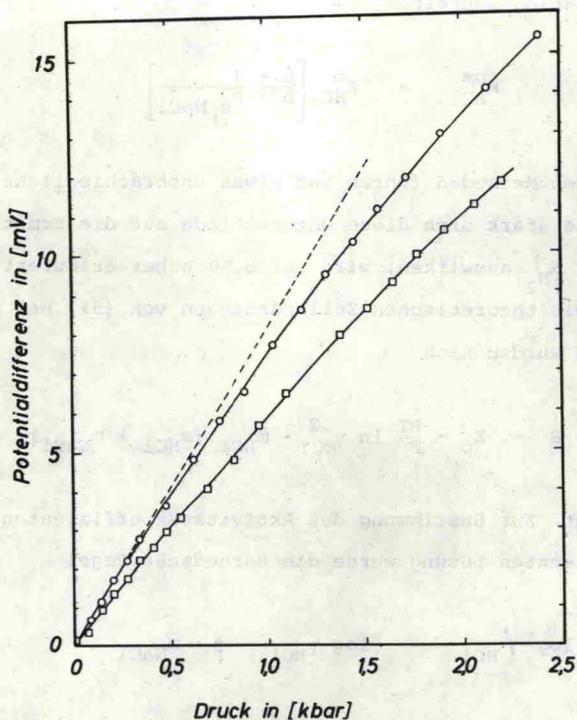


Abb. 16. Die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung der Zelle (51) bei verschiedenen Drucken und der Zellspannung bei Atmosphärendruck.

(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 $\overline{\Delta K}$ berechnet.