

genauigkeit sowohl durch (47) als auch mit der Tait-Gibson-Beziehung (50) beschreiben.

Die durchgezogenen Kurven in Abb. 16 sind mit (47) berechnet. Für  $\Delta V_1$  und  $\overline{\Delta K}$  wurden die Werte eingesetzt, die sich ergeben, wenn man  $\frac{F(E_p-E_1)}{(p-1)}$  gegen  $(p-1)$  aufträgt. Eine solche Auftragung ist für die obere Kurve in Abb. 16 in Abb. 17 dargestellt. Die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Gerade führt

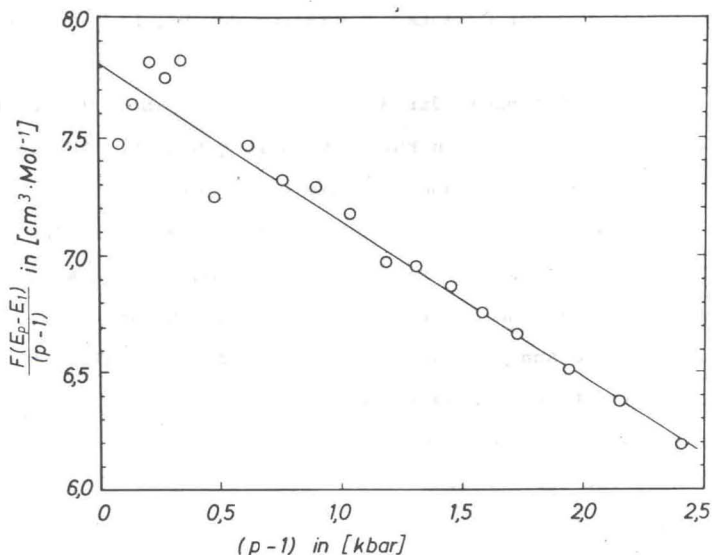


Abb. 17. Ermittlung des Reaktionsvolumens  $\Delta V_1$  und der Reaktionskompressibilität  $\overline{\Delta K}$  aus der Druckabhängigkeit der Zellspannung der Zelle (51) nach (48) für 0.32 m NaCl + 0.07 m HCl.

Die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Gerade schneidet bei  $P = 1$  bar die Ordinate bei  $\Delta V_1 = 7.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ .

Die doppelte Neigung der Geraden ergibt  $\overline{\Delta K} = 1.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ .

auf  $\Delta V_1 = 7.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  und  $\overline{\Delta K} = 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ .

Mit diesen Werten wurde die obere Kurve in Abb. 16 berechnet. Die gestrichelt eingezeichnete Grenzneigung bei  $P = 1 \text{ bar}$  entspricht dem aus Abb. 17 ermittelten Wert für  $\Delta V_1$ .

Aus den auf diese Weise bestimmten Reaktionsvolumina und Reaktionskompressibilitäten erhält man das partielle Molvolumen und die partielle molale Kompressibilität des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration des HCl, NaCl-Mischelektrolyten.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 11 und Abb. 13 jeweils durch die oberen Kurven wiedergegeben. Die Abbildungen zeigen, daß das Molvolumen und die Kompressibilität von Wasserstoff in NaCl-Lösungen mit einem kleinen Anteil Salzsäure ein wenig größer ist als in reinen HCl-Lösungen. Die in Abb. 13 angegebene Unsicherheit für die Kompressibilität von Wasserstoff ist durch die Annahmen bedingt, die für die Abhängigkeit der Kompressibilität der Salzsäure von der NaCl-Konzentration gemacht wurden. Der obere Grenzwert für  $\overline{K}_{\text{H}_2}$  ergibt sich, wenn man die Abhängigkeit der Kompressibilität der Salzsäure von der NaCl-Konzentration nach (44) berechnet. Der untere Grenzwert ergibt sich aus der Berechnung nach (52). Statt  $K_{\text{HCl}}^{\text{O}}$  wurde der für die jeweilige HCl-Konzentration ( $m_{\text{HCl}} \approx 0.07 \text{ m}$ ) nach (44) berechnete Wert eingesetzt.

In Abb. 18 ist die experimentell gefundene Druckabhängigkeit der Zellspannung mit der Tait-Gibson-Beziehung (50) dargestellt. Die gestrichelten Kurven sind nach (47) mit den in (50) verwendeten Werten für  $\Delta K_1$  berechnet. Aus dem Vergleich mit  $\Delta K_1$  mit  $\overline{\Delta K}$  ergibt sich, daß  $K_{\text{H}_2}$  wiederum erheblich größer als  $\overline{K}_{\text{H}_2}$  ist. Der Unterschied nimmt wie in reinen HCl-Lösungen mit wachsen-