

5. DISKUSSION

5.1. Partielle Molvolumina und das Reaktionsvolumen

der Wasserstoffelektrode

5.1.1. Das partielle Molvolumen des gelösten Wasserstoffs

Das partielle Molvolumen des gelösten Wasserstoffs wurde in HCl- und NaCl-Lösungen gemessen. Es gibt gute Gründe, anzunehmen, daß das partielle Molvolumen des Wasserstoffs nicht wesentlich von der Art des Elektrolyten abhängt: Der Aktivitätskoeffizient des gelösten Wasserstoffs wird durch die HCl-Konzentration und durch die NaCl-Konzentration in sehr verschiedener Weise beeinflusst²⁴⁾. Andererseits ist die Konzentrationsabhängigkeit des partiellen Molvolumens für beide Lösungen kaum verschieden. Die von der Art des Salzes abhängigen Beiträge zum Aktivitätskoeffizienten ändern sich offenbar mit dem Druck nur wenig. Dies ist nach den Theorien des Aussalzeffektes zu erwarten. Eine neuere Theorie auf elektrostatischer Grundlage von Conway, Desnoyers und Smith⁵⁷⁾, die die experimentell gefundenen Aussalzeffekte besser als ältere Theorien⁵⁸⁾ beschreibt, führt auf eine Beziehung, die den Einfluß von gelösten Salzen auf den Aktivitätskoeffizienten eines Nichtelektrolyten durch zwei Terme erklärt. Der eine Term enthält im wesentlichen Größen, die von der Natur des Nichtelektrolyten abhängen, der andere Term berücksichtigt die Wechselwirkung des Elektrolyten mit dem Lösungsmittel. Diese Wechselwirkung wird hauptsächlich durch die innere Hydrathülle der Ionen des Elektrolyten bestimmt. Die innere Hydrathülle wird sicher wenig, oder

zumindest bei den verschiedenen 1:1-Elektrolyten nicht sehr unterschiedlich vom Druck beeinflusst. Zu dem gleichen Ergebnis, daß die von der Art des Elektrolyten abhängigen Beiträge zum Aktivitätskoeffizienten des Nichtelektrolyten wenig vom Druck abhängen können, gelangt man, wenn man die Beziehung betrachtet, die sich aus einer anderen Theorie des Aussalzeffektes⁵⁹⁾ ergibt, die auf rein thermodynamischer Grundlage abgeleitet wurde. Hier treten als elektrolytspezifische Größen das partielle Molvolumen des Salzes im flüssigen Zustand und das partielle Molvolumen des Salzes in der Lösung auf. Der Einfluß des Druckes auf die elektrolytspezifischen Beiträge zum Aktivitätskoeffizienten des Nichtelektrolyten wäre demnach im wesentlichen durch die Unterschiede in den partiellen molalen Kompressibilitäten der gelösten Salze gegeben. Man muß nun berücksichtigen, daß die partiellen molalen Kompressibilitäten von Salzsäure und Natriumchlorid die Extremwerte darstellen, zwischen denen die partiellen molalen Kompressibilitäten fast aller 1:1-Elektrolyte liegen. Man wird daher nur einen unbedeutenden Fehler machen, wenn man für das partielle Molvolumen des Wasserstoffs in dem für die Experimente verwendeten 1:1-Elektrolyten die für Salzsäure gefundenen Werte annimmt.

Das partielle Molvolumen des Wasserstoffs ist bei Elektrolytkonzentrationen über 0.5 m praktisch unabhängig vom Druck und es nimmt bei Konzentrationen über 1 m nur noch wenig mit der Elektrolytkonzentration ab. Der Wasserstoff verhält sich in wässriger Lösung wie ein Teilchen mit einem harten, inkompressiblen Kern und einer weichen, kompressiblen Hülle. Der Kern mit einem Volumen von rund $15 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ sollte etwa dem tatsächlichen Platzbedarf des Wasserstoffs entsprechen. Zwar ist