

das Molvolumen des festen Wasserstoffs in der Nähe von  $0^{\circ}\text{K}$  etwa  $24 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ . Man kann aber annehmen, daß der Wasserstoff in wässrigen Lösungen freien Raum besetzt, der nicht von Wasser eingenommen werden kann. Das Volumen der Hülle von bis zu  $10 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  läßt sich auf eine Hydratation mit aufgelockerter Struktur des Wassers zurückführen. Diese aufgelockerte Struktur wird durch hohen Druck und durch Zusatz von Elektrolyt abgebaut. Es ist also möglich, das partielle Molvolumen mit den Vorstellungen zu verstehen, die aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit inerte Gase abgeleitet wurden<sup>60,61</sup>).

#### 5.1.2. Das partielle Molvolumen des Protons in Elektrolytlösungen

Während man das partielle Molvolumen eines elektroneutralen Teilchens wie des gelösten Wasserstoffs auf thermodynamischem Wege mit verschiedenen Methoden, z.B. mit Dichtemessungen, dilatometrischen Messungen oder wie in dieser Arbeit mit der Messung des Reaktionsvolumens einer geeigneten Zellreaktion bestimmen kann, ist das partielle Molvolumen des Protons in der Lösung nur auf nicht-thermodynamischer Grundlage zu erhalten.

Das Problem, die partiellen molalen Eigenschaften von Elektrolyten wie Freie Energie, Entropie, Enthalpie, mittlere Aktivitätskoeffizienten und Molvolumen in die Anteile der einzelnen Ionen aufzuteilen, hat im letzten Jahrzehnt zunehmendes Interesse gefunden, da die Kenntnis dieser Eigenschaften von Einzelionen ein Verständnis der interionischen Wechselwirkungen und der Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittel ermöglicht. Da sich die thermodynamischen Eigenschaften von Ionen in unendlich verdünnten Elektrolytlösungen streng additiv verhalten, genügt es, die betreffenden Größen für ein beliebiges ein-

zernes Ion zu kennen.

Um das partielle Molvolumen  $V_i^O$  eines gelösten Salzes in die ionischen Anteile  $V_+^O$  und  $V_-^O$  aufzuteilen, sind verschiedene Wege eingeschlagen worden. Mit Ausnahme einer experimentellen Methode<sup>62)</sup>, die direkt auf die Absolutwerte der partiellen Molvolumina von Einzelionen führt, ist allen anderen Methoden gemeinsam, daß Annahmen gemacht werden müssen, die teilweise aus experimentellen Befunden oder aus theoretischen Überlegungen hergeleitet werden.

In Abb. 32 sind die von verschiedenen Autoren angegebenen

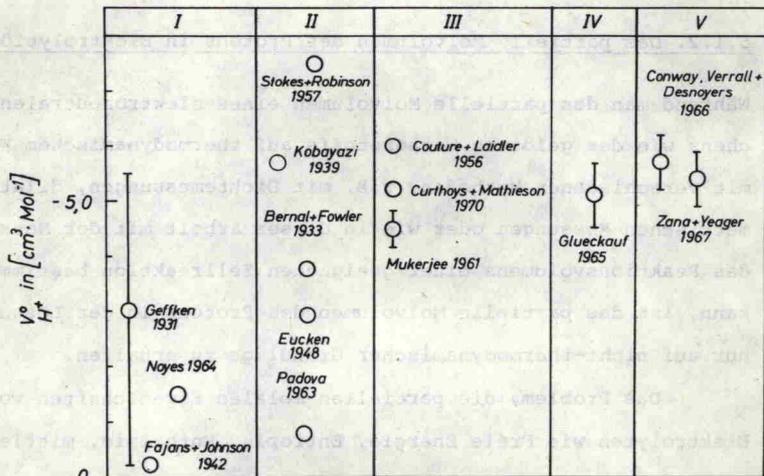


Abb. 32. Von verschiedenen Autoren angegebene Werte für das partielle Molvolumen des Protons  $V_{H^+}^O$  in unendlich verdünnter Lösung

Werte für das partielle Molvolumen des Protons in unendlich verdünnter wässriger Lösung eingezeichnet. Die in der Abbildung an-