der partiellen Molvolumina von Einzelionen anzuwenden.

Wenn man die von Zana und Yeager durch Messungen in einer großen Anzahl von Elektrolyten gefundenen Werte für die partiellen Molvolumina der einwertigen Ionen gegen das aus den Pauling-Radien errechnete "Kristallvolumen" aufträgt, so ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit eine glatte Kurve. Dies ist in Abb. 33 dargestellt. Damit wird experimentell die in den Ar-

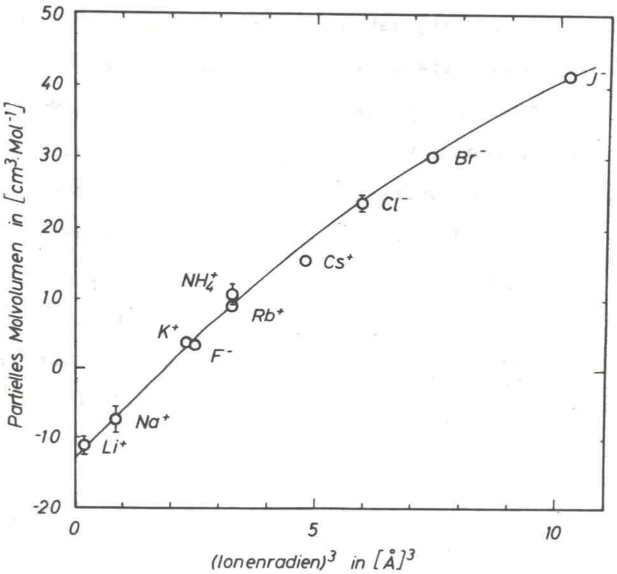

Abb. 33. Die von Zana und Yeager[62] experimentell ermittelten partiellen Molvolumina einwertiger Ionen in Abhängigkeit vom Kristallvolumen der Ionen, das mit den Pauling-Radien berechnet wurde.

beiten der Gruppe III gemachte Annahme direkt bestätigt, daß sich die ionischen partiellen Molvolumina unabhängig vom Vorzeichen der Ladung als Funktion der dritten Potenz der Pauling-Radien darstellen lassen. Unter diesen Voraussetzungen erschien es gerechtfertigt, in der vorliegenden Arbeit einen Wert für das partielle Molvolumen des Protons $V^{o}_{H^+} = - 5.2 \pm 1\ cm^3 \cdot Mol^{-1}$ zu verwenden, der alle in den Gruppen III bis V angegebenen Werte einschließt. Die Messungen von Zana und Yeager[62)] wiesen in dem untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 10^{-3} m und $3 \cdot 10^{-1}$ m nur auf eine geringe Konzentrationsabhängigkeit von V_{H^+} hin, die innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit liegt. Über die Druckabhängigkeit liegen keine Angaben vor. Jedoch wird man auch hier mit der Annahme eines konstanten partiellen Molvolumens V_{H^+} keinen großen Fehler machen. Das partielle Molvolumen der Wasserstoffionen ist bei vernachlässigbaren Eigenvolumen durch die Elektrostriktion des Wassers im Feld der positiven Ladung in der inneren Hydrathülle und durch den Aufbau einer voluminösen äußeren Hydrathülle bestimmt[78-81)]. Die negativen und die positiven Beiträge zum partiellen Molvolumen der Wasserstoffionen werden bei Erhöhung des Druckes beide verkleinert.

5.1.3. Das partielle Molvolumen des Elektrons im Metall

Das partielle Molvolumen der Elektronen im Metall kann in erster Näherung mit Hilfe der Theorie des freien Elektronengases zu $V_{e^-} = \frac{2}{3} \varkappa \xi$ aus der Kompressibilität $\varkappa$ und der Fermi-Energie ξ abgeschätzt werden. Da bei Raumtemperatur die Nullpunktenergie der Elektronen $\xi_o \gg kT$ ist, darf man die Temperaturabhängigkeit von ξ vernachlässigen. Für jeweils Kupfer, Silber und Gold erhält man aus $\varkappa \cdot 10^6 = 0.72;\ 0.97;\ 0.58$ und $\xi_o = 7.0;\ 5.5;\ 5.5$ eV das Ergebnis $V_{e^-} = 3.2;\ 3.4;\ 2.0\ cm^3/Mol$. Im Rahmen der Genauigkeit, mit der V_{H^+} und V_{H_2} bekannt sind, genügt