

Selbstdiffusion in geschmolzenen Halogeniden

Von CARL-AXEL SJÖBLOM und ARNOLD LUNDÉN

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg, Schweden
(Z. Naturforsch. 18 a, 942–949 [1963]; eingegangen am 20. Juni 1963)

Durch Diffusions-Austausch zwischen einem großen Salzvolumen und radioaktivem Salz in einer feinporeigen, gesinterten Platte wurden folgende Selbstdiffusionskoeffizienten gemessen: $D^+ = 0,080 \exp[(-16900 \pm 990)/RT]$ für ZnBr_2 im Bereich $449-555^\circ\text{C}$ und $D^+ = 0,024 \exp[(-10150 \pm 290)/RT]$ bzw. $D^- = 0,017 \exp[(9310 \pm 300)/RT]$ für TiCl im Bereich $437-548^\circ\text{C}$. Dabei ist D in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ und R in $\text{cal Mol}^{-1} \text{Grad}^{-1}$ gemessen, und die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen. Während das Ergebnis für ZnBr_2 in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen mit anderen Methoden steht, sind die beiden Aktivierungsenergien des TiCl zweimal größer als nach früheren Messungen. Bei ZnBr_2 zeigen sowohl die jetzigen als auch ältere Messungen, daß die sogen. Aktivierungsenergie mit wachsender Temperatur kleiner wird.

Die Fehlerquellen der verschiedenen Methoden zur Messung der Selbstdiffusion werden diskutiert, und es werden die KLEMMSchen Reibungskoeffizienten für sämtliche bisher untersuchten Halogenide berechnet. Das einfache Modell mit nur zwei Komponenten scheint für die Alkalihalogenide am besten zu passen.

In den letzten zehn Jahren sind mit verschiedenen Methoden Selbstdiffusionskoeffizienten in geschmolzenen Salzen gemessen worden^{1–12}. Meistens wird eine am einen Ende geschlossene Kapillare mit radioaktivem Salz in ein Bad von inaktivem Salz eingeführt (A-S-Methode¹³). Bei einer Variante befindet sich das inaktive Salz in der Kapillare und das aktive im Bad⁹. Man kann auch eine gesinterte feinporeige Platte, die mit radioaktivem Salz getränkt ist, in ein Bad mit inaktivem Salz einführen (D-H-Methode⁷). Bei Überschichtungsmethoden liegt am Anfang des Versuches in der Kapillare eine Grenze zwischen aktivem und inaktivem Salz vor^{5, 11}. Wir stellten uns die Aufgabe zu untersuchen, ob die Meßergebnisse der D-H-Methode mit denjenigen anderer Methoden (A-S- bzw. Überschichtungsmethode) übereinstimmen und wählten für die Untersuchung die Selbst-

diffusion von Zink in Zinkbromid und von Thallium und Chlor in Thalliumchlorid. Alle drei Selbstdiffusionskoeffizienten sind früher mit der A-S-Methode gemessen worden^{4, 1, 12}, und D^+ in ZnBr_2 auch mit einer Überschichtungsmethode, die hier als die W-Methode¹¹ bezeichnet wird. Bisher ist die D-H-Methode nur für D^+ in NaNO_3 bei einer einzigen Temperatur mit der A-S-Methode verglichen worden, wobei die Übereinstimmung als zufriedenstellend betrachtet wurde⁷.

Die A-S-Methode wurde von ANDERSON und SADDINGTON für wäßrige Lösungen eingeführt¹³ und ist mittlerweile bei verschiedensten Flüssigkeiten nicht nur zur Selbst-, sondern auch zur Interdiffusionsmessung angewandt worden^{14–16}. Die D-H-Methode ist von DJORDJEVIC und HILLS für Salzschmelzen entwickelt worden. Eine ähnliche Methode ist schon von

- ¹ E. BERNE u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **8 a**, 400 [1953].
- ² A. S. DWORKIN, R. B. ESCUE u. E. R. VAN ARTSDALEN, J. Phys. Chem. **64**, 872 [1960].
- ³ A. Z. BORUCKA, J. O'M. BOCKRIS u. J. A. KITCHENER, Proc. Roy Soc., Lond. A **241**, 554 [1957].
- ⁴ L.-E. WALLIN u. A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **14 a**, 262 [1959].
- ⁵ C. A. ANGELL u. J. O'M. BOCKRIS, J. Sci. Instrum. **35**, 458 [1958].
- ⁶ J. O'M. BOCKRIS u. C. A. ANGELL, Electrochim. Acta **1**, 308 [1959].
- ⁷ S. DJORDJEVIC u. G. J. HILLS, Trans. Faraday Soc. **56**, 269 [1960].
- ⁸ G. PERKINS, R. B. ESCUE, J. F. LAMB, T. H. TIDWELL u. J. W. WIMBERLEY, J. Phys. Chem. **64**, 495, 1792 u. 1911 [1960].

- ⁹ J. O'M. BOCKRIS u. G. W. HOOPER, Disc. Faraday Soc. **32**, 218, 261 u. 266 [1961].
- ¹⁰ C. A. ANGELL u. J. W. TOMLINSON, Disc. Faraday Soc. **32**, 237, 261 u. 267 [1961].
- ¹¹ L.-E. WALLIN, Z. Naturforsch. **17 a**, 191 u. 195 [1962].
- ¹² A. KLEMM u. W. HERR, unveröffentlicht.
- ¹³ J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc., Lond. **1949**, Suppl. S. 381.
- ¹⁴ H. J. V. TYRELL, Diffusion and Heat Flow in Liquids, Verlag Butterworths, London 1961, S. 119, 153 u. 165.
- ¹⁵ L. YANG u. M. T. SIMNAD, Physicochemical Measurements at High Temperatures (Redakteur J. O'M. BOCKRIS, J. L. WHITE u. J. D. MACKENZIE, Verlag Butterworths London 1959, S. 295.
- ¹⁶ L. YANG u. G. DERGE, Metallurgical Society Conferences **7**, 503 [1961].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

WALL und Mitarbeitern für Messungen der Interdiffusion besonders von Polymeren verwendet worden¹⁷⁻²⁰.

Experimentelles

Zylinder aus Pyrex-Glas (Höhe 1,0 cm, Innendurchmesser 1,6 cm) wurden mit Pyrex-Pulver der Korngröße $< 60\text{ }\mu\text{m}$ (100 DIN) gefüllt. Das Glas wurde in einem elektrischen Ofen bei 850°C gesintert. Danach wurde der Innendurchmesser und die Höhe der Platte gemessen und das freie Volumen durch Wägen sowohl der trockenen als auch der mit destilliertem Wasser gefüllten Platte bestimmt. Der Labyrinth-Faktor der Platten wurde durch Messung ihrer elektrolytischen Leitfähigkeiten bei Füllung mit 1-*m*. KCl erhalten⁷. Die Porosität, *P* in Tab. 1, ist verhältnismäßig groß (vgl. z. B. die Trennrohre bei Messungen der elektrolytischen Überführung in Salzschmelzen²¹), und der Labyrinth-Faktor *L* ist nur etwa halb so groß wie bei der früheren Untersuchung⁷. Dies hängt damit zusammen, daß das Pulver im Glaszyylinder nur eingefüllt und nicht vor dem Sintern zusammengepreßt wurde (vgl. den Unterschied von *L* zwischen z. B. Glaskugeln und Bergarten^{22, 23}. Nach früheren Untersuchungen war zu erwarten, daß der *L*-Wert einer Platte beim Diffusions- und Leitfähigkeitsexperiment gleich ist^{23, 24}. Wir haben dies für einige unserer Platten nachgeprüft. Die Versuchsanordnung war derjenigen der WALLSchen Diffusionsmethode ähnlich¹⁷. Die Platte wurde mit 0,4-*m*. KCl gefüllt und unter einer Waage in reines Wasser gehängt. Das scheinbare Gewicht, *w*(*t*), änderte sich am Anfang so schnell, daß es $L < 1$ entsprach, aber nach $2\frac{1}{2}$ Stunden wurde $\log[w(t) - w(\infty)]$ linear von der Zeit *t* abhängig. Für jede Platte wurden nach beiden Methoden vier Messungen von *L* gemacht. Für eine Platte wurde $L = 1,364 \pm 0,006$ aus der Leitfähigkeit und $L = 1,360 \pm 0,027$ aus der Diffusion erhalten, während für eine andere Platte $1,319 \pm 0,007$ bzw. $1,295 \pm 0,014$ erhalten wurde (angegeben sind Maximalfehler).

Es wurden die radioaktiven Isotope ^{65}Zn , ^{204}Tl bzw. ^{36}Cl verwendet. Die Darstellung des radioaktiven und inaktiven ZnBr_2 geschah wie früher⁴. Das radioaktive TlCl wurde durch Fällung hergestellt, wobei entweder die TlNO_3 - oder die HCl -Lösung radioaktiv war. Die Versuchsanordnung war der von DJORDJEVIC und HILLS beschriebenen ähnlich⁷. Ein Glastiegel enthält etwa 60 cm^3 Salzschmelze als inaktives Bad. Ein Reagenzglas mit etwa $2,5\text{ cm}^3$ radioaktivem Salz wurde in dieses Bad gesteckt, so daß die beiden Salzschmelzen dieselbe Temperatur hatten. Die gesinterte Glasplatte war am

Ende eines Glasstabes festgeschmolzen. Ihre Stirnflächen bildeten einen Winkel von etwa 60° mit der Horizontalen (vgl. Anm. 7, wo dieser Winkel bei der Füllung 0° , bei der Diffusion aber 90° war). Auch unsere Methode, die Platte zu füllen, wich von Anm. 7 ab, denn nur der untere Rand der Platte wurde in die radioaktive Schmelze hineingesteckt. Das Füllen mit Hilfe der Kapillarkräfte wurde durch ein Fenster im Ofen beobachtet und dauerte bei ZnBr_2 etwa 30 sec, bei TlCl nur wenige Sekunden. Die Füllung mit ZnBr_2 gelang immer einwandfrei, während in den mit TlCl gefüllten Platten oft eine Gasblase am oberen Ende zu sehen war. Wenn diese Blase groß war, wurde die Platte nicht verwendet, aber Platten mit kleinen Blasen wurden verwendet.

Die Platte wurde ins große Bad eingetaucht und das Reagenzglas mit dem radioaktiven Salz entfernt. Das Bad wurde bei feststehender Platte mit 8 bzw. 9 Umdrehungen pro Minute für ZnBr_2 bzw. TlCl vibrationsfrei gedreht. Die mit einem Thermoelement gemessene Temperatur des Bades wurde während der Messungen für ZnBr_2 auf $\pm 0,5^\circ$ und für TlCl auf $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten. Am Ende der gewählten Versuchszeit wurde die Platte aus dem Bade genommen und in zwei Teile zerschnitten, von welchen nur der untere analysiert wurde, weil der obere bisweilen Glasblasen enthielt.

Bei den ZnBr_2 -Versuchen wurde das Salz in Wasser gelöst. Die Radioaktivität wurde mit einem Szintillationszähler, der Zink-Gehalt titrimetrisch (AeDTE) bestimmt¹¹. Bei den TlCl -Versuchen wurde die Glasplatte zu einem feinen Pulver zerdrückt, ehe das Salz in Wasser aufgelöst wurde. Der Tl-Gehalt wurde durch Titration mit KJ_3 mit CCl_4 als Indikator^{25, 26}, und die Radioaktivität in einem GM-Flüssigkeitszählrohr gemessen⁴. Für jeden Versuch wurden außer der Probe aus der Platte auch Proben aus dem radioaktiven Ausgangssalz und dem großen Salzbad analysiert. Aus dem erhaltenen Aktivitätsverhältnis I/I_0 wurde der Selbstdiffusionskoeffizient *D* berechnet⁷.

Es ist zu bemerken, daß D^+ und D^- für TlCl in verschiedenen Versuchen gemessen wurde. Eine gleichzeitige Messung würde in unserem Fall eine chemische Trennung von Tl und Cl vor der Aktivitätsmessung verlangen, vgl. dagegen Anm. 7.

Diskussion der Ergebnisse und Vergleich der Methoden

Die in Tab. 1 angegebenen Meßergebnisse können durch Gleichungen $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ dargestellt werden, deren Parameter Tab. 2 zeigt, wo

¹⁷ F. T. WALL, P. F. GRIEGER u. C. W. CHILDERS, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3562 [1952].

¹⁸ F. T. WALL u. C. W. CHILDERS, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3550 [1953].

¹⁹ G. B. TAYLOR u. F. T. WALL, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6340 [1953].

²⁰ F. T. WALL u. R. C. WENDT, J. Phys. Chem. **62**, 1581 [1958].

²¹ A. LUNDÉN, Diss. Göteborg 1956.

²² L. J. KLINKENBERG, Bull. Geol. Soc. Amer. **62**, 559 [1951].

²³ P. C. CARMAN, Flow of Gases through Porous Media, Verlag Butterworths, London 1956, S. 46.

²⁴ R. K. SCHOFIELD u. C. DAKSHINAMURTI, Disc. Faraday Soc. **3**, 56 [1948].

²⁵ E. H. SWIFT u. C. S. GARNER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 113 [1936].

²⁶ A. J. BERRY, Analyst **64**, 27 [1939].

	Temp. <i>T</i> °C	Zeit sec	<i>l</i> cm	<i>L</i>	<i>P</i> %	<i>I/I</i> ₀	<i>D</i> · 10 ⁵ cm ² sec
$ZnBr_2$ D^+	449,4	62415	0,82	1,27	60	0,525	0,0609
	460,8	59495	0,82	1,23	59	0,488	0,0714
	469,4	44400	0,86	1,19	56	0,550	0,0779
	481,3	59400	0,94	1,33	58	0,462	0,113
	499,5	23410	0,81	1,31	58	0,549	0,148
	521,0	25440	0,89	1,32	61	0,538	0,171
	541,3	25680	0,93	1,28	57	0,462	0,246
	555,5	7290	0,88	1,23	58	0,684	0,257
$TlCl$ D^+	437,0	3000	1,05	1,33	59	0,562	1,83
	450,8	1980	0,88	1,33	57	0,558	2,00
	464,6	1860	0,90	1,30	59	0,547	2,29
	483,8	1860	0,93	1,33	57	0,516	2,83
	500,8	1940	0,97	1,41	59	0,501	3,31
	526,0	1620	0,96	1,29	58	0,458	4,21
	546,0	1820	1,00	1,45	52	0,457	4,60
	548,0	1830	0,90	1,36	59	0,370	4,77
$TlCl$ D^-	548,5	1790	0,96	1,26	52	0,402	4,60
	438,0	2290	0,99	1,39	53	0,652	1,42 *
	451,0	2410	0,92	1,38	56	0,497	2,67
	452,2	2165	1,00	1,42	62	0,550	2,59
	470,0	2395	1,01	1,40	56	0,487	3,06
	486,2	2405	1,04	1,42	59	0,470	3,49
	497,9	1805	0,93	1,40	57	0,457	3,94
	516,0	1840	0,92	1,39	53	0,415	4,35
	538,5	1205	0,91	1,37	56	0,466	5,30

* Dieser Wert wurde bei der Berechnung der ARRHENIUS-Gleichung ausgelassen.

Tab. 1. Meßergebnisse.

	Methode	Bereich °C	$10^2 \cdot D_0$ cm ² sec ⁻¹	Q cal Mol ⁻¹	Anm.
$ZnBr_2$ D^+	A-S	402-558	10,3	16430 ± 880	4
	W	452-564	20,9	18000 ± 600	11
	D-H	449-555	8,02	16900 ± 990	27
	W	452-498	122	23900	11
	D-H	449-499	99	20600	27
	W	498-565	1,6	13800	11
	D-H	499-555	1,14	13800	27
	A-S	487-577	0,076	4600 ± 130	1
$TlCl$ D^+	D-H	437-548	2,39	10150 ± 290	27
	A-S	445-595	0,077	4400 ± 120	12
$TlCl$ D^-	D-H	438-539	1,68	9310 ± 300	27

Tab. 2. Zusammenstellung der Ergebnisse nach verschiedenen Methoden. $D = D_0 \exp[-Q/RT]$. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen.

²⁷ Diese Arbeit.

²⁸ A. HALD, Statistical Theory with Engineering Applications, Verlag John Wiley & Sons, New York 1952, S. 522 u. 571.

zum Vergleich auch die Ergebnisse der früheren Versuche angegeben sind. Die sog. Aktivierungsenergien Q , und auch D_0 , sind wie üblich nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Zur Schätzung der Meßgenauigkeit ist für Q die Standardabweichung angegeben²⁸. Dies wurde für D_0 nicht getan, da dessen Fehler nicht normalverteilt sind²⁹. In Anbetracht der bisherigen Meßgenauigkeit ist für Schmelzen eine physikalische Deutung von D_0 kaum sinnvoll. Es ist nur zu bemerken, daß D_0 viel stärker als Q von der Wahl des Temperaturbereiches abhängt.

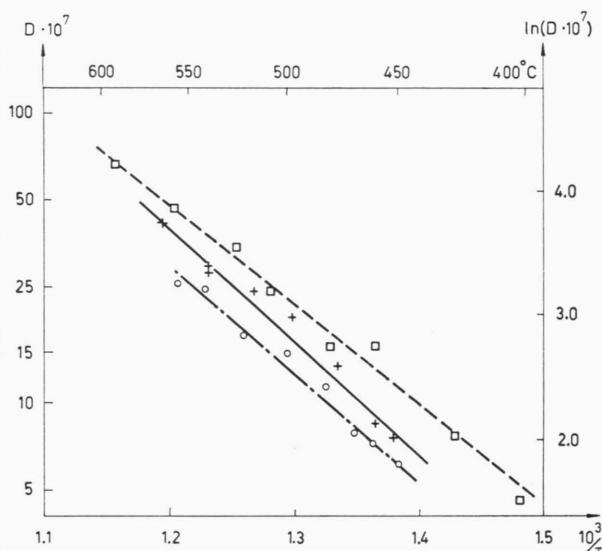


Abb. 1. Der Selbstdiffusionskoeffizient des Kations (D^+) in $ZnBr_2$: □ nach WALLIN und LUNDÉN (A-S-Methode), + nach WALLIN (W-Methode), ○ nach dieser Arbeit (D-H-Methode). Für die zwei älteren Untersuchungen sind Meßwerte über bzw. unter dem jetzt untersuchten Temperaturbereich weder in dieser Abbildung noch in Tab. 2 gezeigt. Die Geraden entsprechen den in Tab. 2 angegebenen Gleichungen.

Für $ZnBr_2$ sind die Meßergebnisse der drei verschiedenen Methoden in Abb. 1 dargestellt. Für eine beliebige Temperatur hat immer die A-S-Methode den höchsten und die D-H-Methode den kleinsten Wert gegeben³⁰. Sowohl bei den W- als auch bei den D-H-Messungen hängt die „scheinbare Aktivierungsenergie“³¹ von der Temperatur ab. Deshalb seien die Ergebnisse dieser beiden Messungen auch

²⁹ Vgl. R. C. FRANK, D. E. SWETS u. R. W. LEE, J. Chem. Phys. 35, 1451 [1961].

³⁰ Vgl. dagegen die Messungen in $NaNO_3$, siehe Anm. 7.

³¹ A. KLEMM, Disc. Faraday Soc. 32, 265 [1961].

in der Form

$$\ln(D \cdot 10^7) = -6,63 + 23,8x - 12,7x^2$$

(W-Methode; 452–564 °C)

bzw.

$$\ln(D \cdot 10^7) = 2,96 + 7,97x - 6,37x^2$$

(D-H-Methode; 449–555 °C)

angegeben, wo $x = 10^3/T$ ist. Bei den Ergebnissen der A-S-Messungen ist der Koeffizient des x^2 -Terme sehr klein. Ähnliche Abweichungen von der ARRHENIUS-Gleichung sind bisher für andere Salzschmelzen nicht gefunden worden, aber die Temperaturbereiche waren da recht klein. Für Selbstdiffusion in Metallschmelzen sind Abweichungen von der ARRHENIUS-Gleichung festgestellt worden^{32, 33}, wobei aber die scheinbare Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur größer wurde. Zu den drei ZnBr_2 -Messungen ist noch zu sagen, daß die Aktivierungsenergien im gemeinsamen Bereich (450–560 °C) ziemlich gut übereinstimmen. Ein *t*-test²⁸ zeigt, daß man die drei Geraden als parallel betrachten kann, wobei die Aktivierungsenergie 17300 cal/Mol (gewogener Mittelwert) ist. Es besteht jetzt die Frage, welche von den drei Messungen an ZnBr_2 als die zuverlässigste zu betrachten ist. Wenn man systematische Fehler, die Q gar nicht oder nur wenig beeinflussen, in Betracht zieht²⁹, ist die W-Methode den Methoden mit offenen Kapillaren als überlegen zu betrachten. Sie ist aber viel mühevoller als die A-S- oder D-H-Methode.

Für TiCl sind die Meßergebnisse der beiden Methoden in Abb. 2 dargestellt. Etwa im Bereich 515 bis 550 °C sind die Ergebnisse in ziemlicher Übereinstimmung, aber darunter gibt die D-H-Methode deutlich kleinere Selbstdiffusionskoeffizienten als die A-S-Methode, und die Aktivierungsenergien unterscheiden sich um mehr als einen Faktor 2. Wegen dieser Diskrepanz sollen die Fehlerquellen der beiden Methoden nun näher diskutiert werden.

Die bei Diffusionsmessungen in wässrigen Lösungen auftretenden Diskrepanzen zwischen verschiedenen Untersuchungen haben noch keine ganz befriedigende Erklärung gefunden¹⁴. Die Fehlerquellen der A-S-Methode in Salzschmelzen sind ausführlich diskutiert worden^{9, 10}, insbesondere der Einfluß der Rührung auf die Meßergebnisse. Zum Beispiel finden BOCKRIS und HOOPER für NaCl bei 928 °C, daß bei mehr als etwa 60 Umdrehungen pro Minute D^+

mit steigender Rührgeschwindigkeit zunimmt. Der Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf D^+ dürfte temperaturabhängig sein, denn die Strömung hängt von der Zähigkeit ab. BERNE und KLEMM sowie KLEMM und HERR hatten 150 Umdrehungen pro Minute ge-

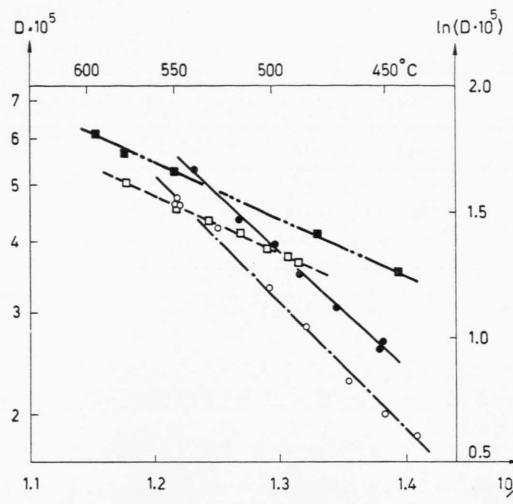


Abb. 2. Selbstdiffusionskoeffizienten des TiCl . \square : D^+ nach BERNE und KLEMM, \blacksquare : D^- nach HERR und KLEMM (A-S-Methode); \circ , \bullet : D^+ bzw. D^- nach dieser Arbeit (D-H-Methode). Die Geraden entsprechen den in Tab. 2 angegebenen Gleichungen.

wählt. Da diese Messungen in einem großen Teil des Temperaturbereiches höhere Selbstdiffusionskoeffizienten als unsere Messungen gaben, liegt es nahe, zu vermuten, daß die alten Meßwerte wegen zu großer Rührgeschwindigkeit zu hoch lagen, wobei allerdings schwer zu sagen ist, wie groß dieser Einfluß gewesen sein kann. Einerseits fanden BOCKRIS und HOOPER für NaCl D^+ -Werte, die bei 80 Umdrehungen um etwa 15% höher lagen als bei 55 Umdrehungen, andererseits hat MEYER³² für Hg D -Werte bei 3–4 Umdrehungen pro Minute erhalten, die nur wenig kleiner als nach älteren Messungen bei 250 Umdrehungen pro Minute waren, während SCHADLER und GRACE, die mit nur 0 bis 0,1 Umdrehungen pro Minute arbeiteten, wesentlich kleinere D -Werte für Hg angaben³⁴. Ebenso wie bei TiCl gibt bei Hg die Meßreihe mit den kleinsten D -Werten die größte Aktivierungsenergie. Neuerdings haben LANGE, PIPPEL und ZEPPENFELD Messungen an Hg mit der A-S-Methode ohne Rührung mit-

³² R. E. MEYER, J. Phys. Chem. **65**, 567 [1961].

³³ C. H. MA u. R. A. SWALIN, J. Chem. Phys. **36**, 3014 [1962].

³⁴ H. W. SCHADLER u. R. E. GRACE, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **215**, 559 [1959].

geteilt³⁵. Sie haben bei 20 °C den Einfluß des Kapillardurchmessers d , und der Vibration untersucht. In dem Bereich, wo D unabhängig von d ist, scheint der Einfluß der Vibrationen klein, aber nicht vernachlässigbar zu sein. Der Mittelwert dieser jüngsten Messungen gibt ein D , das kleiner als nach MEYER, aber größer als nach SCHADLER und GRACE ist. Zwischen den verschiedenen A-S-Messungen an Hg liegen also Diskrepanzen vor, deren Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit unklar ist.

Die Fehlerquellen der D-H-Methode, wie z. B. der Einfluß der Rührgeschwindigkeit, sind noch nicht näher untersucht worden. Die Einwände gegen die Methode beziehen sich hauptsächlich auf die Gestalt der Hohlräume in der Fritte. Wenn die Fritte eine große Zahl von blinden Kapillaren oder vielleicht Hohlräume mit nur einer kleinen Öffnung hätte, wäre zu erwarten, daß der Labyrinth-Faktor der elektrolytischen Leitfähigkeit nicht gleich demjenigen der Diffusion ist. Wir fanden jedoch mit beiden Eichmethoden denselben Labyrinth-Faktor. Weiter wäre bei dieser Struktur der Fritte zu erwarten, daß die Diffusionsgeschwindigkeit während des Versuches nicht konstant wäre, denn nach einer gewissen Zeit wäre das zurückgebliebene radioaktive Salz hauptsächlich in den fast geschlossenen Hohlräumen eingeschlossen, durch deren enge Öffnungen der Austausch nur langsam ginge. Die Folge wäre eine Abhängigkeit des gemessenen D von I/I_0 . Eine solche Abhängigkeit war bei unseren Messungen nicht zu finden. Die genannten Bedenken dürften somit entkräftet sein. Fast geschlossene Hohlräume waren auch unwahrscheinlich, da das Pulver vor dem Sintern nur locker gepackt und die Porosität P groß war. Unsere Platten wurden ohne äußeren Druck durch Kapillarkräfte mit Schmelze gefüllt, weshalb eventuell vorhandene fast geschlossene Hohlräume wahrscheinlich nicht von Salz erfüllt wurden.

Eine Fehlerquelle besteht darin, daß die Zellkonstante der Platte bei Zimmertemperatur, d. h. etwa 500° unter der Arbeitstemperatur, gemessen wurde. Wir haben keine Korrektur für die Temperaturabhängigkeit der Zellkonstanten gemacht, denn

³⁵ W. LANGE, W. PIPPEL u. G. ZEPPENFELD, Z. phys. Chem., Lpz. **221**, 264 [1962].

³⁶ H. C. COWEN u. H. J. AXON, Trans. Faraday Soc. **52**, 242 [1956].

³⁷ A. LUNDÉN, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 241, Göteborg 1961.

sie soll vernachlässigbar sein. Zum Beispiel finden COWEN und AXON für Leitfähigkeitszellen aus Pyrex-Glas, daß die Zellkonstante sich für 300° Temperaturunterschied nur um 0,1% ändert³⁶.

Es erhebt sich auch die Frage, ob die alten oder die neuen Meßwerte für TlCl besser zu den Erfahrungen an anderen Salzen passen^{9, 37, 38}. Wird z. B. $Q/R T_m$ berechnet, wo T_m = Schmelztemperatur, so findet man 3,5 bzw. 4,7 als Mittelwert für die Alkalihalogenide bzw. -Niträte. Für TlCl geben die alten Messungen 3,2 und die neuen 6,9 als Mittelwert. Es ist zu vermuten, daß näherungsweise $Q/R T_m = 1 + Q_A/R T_m$, wo Q_A = Aktivierungsenergie der elektrolytischen Leitfähigkeit. Für TlCl wird $Q_A/R T_m = 2,5$ ³⁹, d. h. die geschätzte Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion liegt näher den alten als den neuen Messungen. Von Interesse ist auch die Temperaturabhängigkeit der dimensionslosen Größen $(\Lambda/F^2)(R T/Z^+ D^+)$ und $(\Lambda/F^2)(R T/Z^- D^-)$, wo Λ = Äquivalent-Leitfähigkeit und F = FARADAY-Konstante. Ein Vergleich⁴⁰ ergab, daß für 9 von 12 Salzen diese Größen mit zunehmender Temperatur kleiner werden. Eine der drei Ausnahmen war TlCl. Nach den neuen Messungen von D^+ und D^- wechselt TlCl in die Gruppe der „normalen“ Salze über.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Messungen nach der A-S-Methode wegen der hohen Rührgeschwindigkeit mit einem Fehler behaftet sein können, weshalb die erhaltenen D -Werte systematisch zu groß sein können, daß aber andererseits die D-H-Methode eine unerwartet hohe Aktivierungsenergie gegeben hat. Nach beiden Methoden werden in Übereinstimmung mit der Erfahrung Q^+ und Q^- etwa gleich groß gefunden.

Anhang

Reibungskoeffizienten reiner geschmolzener Halogenide

In der von KLEMM^{41, 42} entwickelten allgemeinen Phänomenologie der Transporteigenschaften leitfähiger Schmelzen können für verschiedene einfache Modelle Reibungskoeffizienten und Elektrolysierbarkeiten berechnet werden, wenn die elektrische Leitfähigkeit und die Selbstdiffusion (für einige Modelle auch äußere

³⁸ K. FURUKAWA, Disc. Faraday Soc. **32**, 53 [1961].

³⁹ C. TUBANDT u. E. LORENZ, Z. phys. Chem. **87**, 525 [1914].

⁴⁰ W. FISCHER, K. HEINZINGER, W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **17 a**, 799 [1962].

⁴¹ A. KLEMM, Z. Naturforschg. **15 a**, 173 [1960].

⁴² A. KLEMM, Z. Naturforschg. **17 a**, 805 [1962].

Überführung) gemessen worden sind⁴³. Die Reibungskoeffizienten sind manchmal Differenzen fast gleich großer messbarer Größen und können deshalb bisweilen nur grob geschätzt werden. Es ist daher oft schwer zu sagen, welches Modell für ein gewisses Salz am besten paßt. Dies war der Fall bei der Auswertung für fünf Nitrate⁴⁴, wobei festgestellt wurde, daß vor allem Diffusionsmessungen in Alkalihalogeniden für die weitere Prüfung der Modelle notwendig wären. Solche Messungen sind neuerdings für NaCl, RbCl, CsCl und NaJ gemacht worden und auch für CdCl₂^{9,10}. Ältere Berechnungen liegen für NaCl, PbCl₂, TlCl und ZnBr₂ vor^{41,45}, aber die neuen Meßdaten geben Anlaß zu einer Revision der Berechnungen. Als Bezugstemperatur wurde 800°C für die Alkalihalogenide, 530°C für TlCl, 585°C für CdCl₂ und 550°C für PbCl₂ und ZnBr₂ gewählt⁴⁶⁻⁴⁸.

Aus den in Tab. 3 angegebenen Meßdaten sind die in Tab. 4 verzeichneten Koeffizienten berechnet worden. Die verwendeten Bezeichnungen sind diejenigen der früheren Arbeiten^{41,44}, wo auch die verwendeten Mo-

delle beschrieben sind. Wenn die Alkalihalogenide nach abnehmendem Anionen- und zunehmendem Kationenradius geordnet werden, erkennt man Regelmäßigkeiten bei sieben der elf Koeffizienten, d. h. es bestehen bei den Halogeniden dieselben Tendenzen wie bei den Nitraten, obwohl zwischen beiden Gruppen Unterschiede in Einzelheiten vorliegen⁵⁹. Regelmäßigkeiten sind ja schon unter den makroskopischen Transporteigenschaften D^+ und (t^+/t^-) aussen für beide Gruppen vorhanden, während dies für λ nur unter den Nitraten der Fall ist.

Alle Reibungskoeffizienten der Kationen ($r_{+ +}$, r_{12} und r_{14} für Halogenide und Nitrate) zeigen die erwartete Regelmäßigkeit, denn bei gleichem Gegenion soll das Kation mit zunehmendem Radius weniger beweglich werden, während die Beweglichkeit eines gegebenen Kations mit abnehmendem Radius des Gegenions kleiner werden soll. Die Reibungskoeffizienten der Anionen ($r_{- -}$, r_{32} und r_{34}) sollten weniger als diejenigen der Kationen vom Kation beeinflußt werden, und hier liegt die Regelmäßigkeit auch nur in einem Fall vor. Betreffs der letzteren Koeffizienten ist für eine Schätzung der Abhängigkeit vom Anionen-Radius nur das Salzpaar NaJ – NaCl vorhanden, weshalb weitgehende Schlüsse kaum sinnvoll sind; $r_{- -}$ ändert sich aber beträchtlich in der erwarteten Richtung. Die Tatsache, daß dagegen r_{32} bzw. r_{34} für dieses Salzpaar nur wenig verschieden sind, gibt vielleicht eine Andeutung, daß die Modelle mit quasikristallinem Gitter für die Alkalihalogenide nicht besonders gut passen. Diese Folgerung wird weiter gestützt dadurch, daß die berechneten Elektrolysierbarkeiten der Kationen nur wenige Prozent kleiner als eins sind, d. h. daß die Kationen fast alle beweglich sind, während die Anionen eine etwas größere Neigung haben, in einem „Gitter“ gebunden zu sein. Als ein dritter Grund, das Modell mit nur zwei Komponenten für Alkalihalogenide vorzuziehen, wäre vielleicht anzuführen, daß $r_{- -}$ auch regelmäßig vom Radius des Kations beeinflußt ist. Für die bestimmte Aussage, daß das Modell mit zwei Komponenten das

	$\frac{D^+}{RT} \cdot 10^{16}$	$\frac{D^-}{RT} \cdot 10^{16}$	$\frac{\lambda}{F^2} \cdot 10^{16}$	(t^+/t^-) außen
NaJ, 800°C	10,66 ⁹	6,06 ⁹	16,46 ⁴⁹	—
NaCl, 800°C	9,43 ⁹	6,61 ⁹	14,47 ⁴⁹	1,63 ⁵⁴
RbCl, 800°C	6,56 ⁹	5,76 ⁹	10,30 ⁴⁹	1,38 ⁵⁴
CsCl, 800°C	6,25 ⁹	7,03 ⁹	10,81 ⁴⁹	1,30 ⁵⁵
TlCl, 530°C	6,17 ²⁷	7,35 ²⁷	6,87 ³⁹	0,78 ⁴⁰
CdCl ₂ , 585°C	3,59 ¹⁰	3,36 ¹⁰	5,56 ^{50,51}	Anm. ⁵⁶
PbCl ₂ , 550°C	1,79 ⁸	3,14 ⁸	5,25 ^{51,52}	0,32 ⁵⁷
ZnBr ₂ , 550°C	0,531 ¹¹	—	0,529 ^{50,53}	—

Tab. 3. Physikalische Eigenschaften der Halogenidschmelzen in CGS-Einheiten. Zu CdCl₂, PbCl₂ und ZnBr₂ ist zu bemerken, daß die Äquivalentleitfähigkeit (λ) und die Überführungszahlen (t^+ , t^-) den Ionen M^{++} und X^- entsprechen. Für die Modelle mit MX^+ bzw. MX_3^- müssen diese Größen umgerechnet werden.

⁴³ Eine kritische Bemerkung über die grundlegende Voraussetzung der KLEMMschen Phänomenologie ist widerlegt worden. Siehe Anm. 7, bzw. A. KLEMM, Disc. Faraday Soc., **32**, 262 [1961].

⁴⁴ A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **15a**, 1019 [1960].

⁴⁵ R. W. LAITY, Ann. N. Y. Acad. Sci. **79**, 997 [1960].

⁴⁶ Die Daten für geschmolzenes NaCl sind dabei 1 Grad unter den Schmelzpunkt, diejenigen der Selbstdiffusion in CsCl und NaJ einige Grade über die höchste Meßtemperatur zu extrapoliieren.

⁴⁷ Für die Nitrate wurden die Koeffizienten auch bei „korrespondierenden Temperaturen“, 10% über dem Schmelzpunkt, berechnet. Eine entsprechende Durchrechnung für die Alkalihalogenide zeigt, daß in diesem Fall fast keine Regelmäßigkeiten unter den Koeffizienten vorliegen.

⁴⁸ Bei 530°C unterscheiden sich die alten und neuen Messungen für TlCl um 3% bzw. 0,5% für D^+ bzw. D^- .

⁴⁹ I. S. YAFFE u. E. R. VAN ARTSDALEN, J. Phys. Chem. **60**, 1125 [1956].

⁵⁰ J. O'M. BOCKRIS, E. H. CROOK, H. BLOOM u. N. E. RICHARDS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **255**, 558 [1960].

⁵¹ N. K. BOÄRDMAN, F. H. DORMAN u. E. HEYMANN, J. Phys. Chem. **53**, 375 [1949].

⁵² K. SAKAI, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect. **75**, 182 [1954].

⁵³ E. J. SALSTROM, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1029 [1933].

⁵⁴ F. R. DUKE u. A. L. BOWMAN, J. Electrochem. Soc. **106**, 626 [1959].

⁵⁵ E. D. WOLF, J. Electrochem. Soc. **108**, 811 [1961].

⁵⁶ Die Überführungszahlen des TlCl sind von H. BLOOM und N. J. DOULL, J. Phys. Chem. **60**, 620 [1956] gemessen worden, aber die verwendete Methode ist nicht einwandfrei, vgl. M. R. LORENZ u. G. J. JANZ, J. Phys. Chem. **61**, 1683 [1957].

⁵⁷ R. W. LAITY u. F. R. DUKE, J. Electrochem. Soc. **105**, 97 [1958].

⁵⁸ Wenigstens eine der Elektrolysierbarkeiten wird größer als 1, unabhängig von (t^+/t^-) aussen.

⁵⁹ Wenn, statt der in Tab. 3 verwendeten, die älteren Leitfähigkeitsdaten von BILTZ und KLEMM, Z. phys. Chem. **110**, 318 [1924] verwendet werden, liegt die Regelmäßigkeit auch bei $r_{+ -}$ vor. Bei den anderen Größen in Tab. 4 resultiert keine Änderung im Vorhandensein der Regelmäßigkeiten (r_{24} für NaJ wird aber negativ).

	$\zeta = 1$ 2 Komponenten: + = Kationen - = Anionen				3 Komponenten: 1 = Kationen 2 = Gitter 3 = Anionen				$\zeta_i = 1$ Gitter, Komplexe neutral		$\zeta_i = 1$ 4 Komponenten: 1 = Kationen 2 = neutral Komplexe 3 = Anionen 4 = Gitter		
	10^{16}	10^{16}	10^{16}	$10^{16} \gamma_1$	$10^{16} \gamma_3$	ζ_1	ζ_3	$\left(\frac{t^+}{t^-}\right)$ innen	$10^{16} \gamma_1$	$10^{16} \gamma_2$	$10^{16} \gamma_3$		
Salz bzw. Ionen	r_{++}	r_{+-}	r_{--}	r_{12}	r_{32}				r_{14}	r_{24}	r_{34}		
NaJ	15,14	8,23	4,80	5,33	3,03	—	—	1,78	5,27	0,13	2,96		
NaCl	13,54	7,23	6,08	4,71	3,30	0,95	0,83	1,48	4,32	0,79	2,91		
RbCl	9,04	5,15	6,53	3,28	2,88	0,91	0,75	1,17	2,78	1,01	2,37		
CsCl	7,42	5,41	10,06	3,13	3,52	0,98	0,67	0,87	2,51	1,24	2,90		
TICl	30,20	3,44	-53,39	3,09	3,67	0,49	0,53	0,71	1,42	3,32	2,01		
Cd ²⁺ , 2 Cl ⁻	-4,08	1,85	5,66	1,20	2,24	—	—	2,28	0,64	1,66	1,13		
CdCl ⁺ , Cl ⁻	2,66	5,56	2,41	1,80	1,68	*	*	1,04	2,84	-2,08	2,72		
CdCl ⁺ , CdCl ₃ ⁻	2,14	11,11	1,98	1,80	1,68	*	*	1,02	5,62	-7,64	5,50		
Pb ²⁺ , 2 Cl ⁻	1,87	1,75	5,20	0,60	2,09	0,35	1,27	0,98	0,43	0,49	0,65		
PbCl ⁺ , Cl ⁻	1,08	5,25	2,24	0,89	1,57	0,71	2,94	0,77	2,29	-2,79	2,96		
PbCl ⁺ , PbCl ₃ ⁻	0,98	10,50	1,84	0,89	1,57	6,58	2,94	0,88	4,91	-8,03	5,58		
Zn ²⁺ , 2 Br ⁻	-0,18	0,18	—	0,18	—	—	—	—	—	—	—		
ZnBr ⁺ , Br ⁻	0,53	0,53	—	0,27	—	—	—	—	—	—	—		
ZnBr ⁺ , ZnBr ₃ ⁻	0,04	1,06	—	0,27	—	—	—	—	—	—	—		
Alkali regelmäßig	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja		

* Siehe Anm. ⁵⁸.

Tab. 4. Reibungskoeffizienten und Elektrolysierbarkeiten verschiedener einfacher Modelle ⁴¹ in CGS-Einheiten.

beste für die Alkalihalogenide sei, fehlen aber noch weitere Selbstdiffusionsmessungen vor allem an Bromiden und Iodiden ⁶⁰.

Im Modell mit drei Komponenten sind ζ_1 und ζ_3 zu t^+ bzw. t^- proportional. Der Umstand, daß die physikalische Deutung der äußeren Überführungszahlen umstritten ist, ist für die Elektrolysierbarkeiten von geringer Bedeutung, denn unabhängig von den gemessenen Überführungszahlen gilt:

$$\zeta_1 z^+ D^+ + \zeta_3 z^- D^- = \Lambda R T / F^2.$$

Für $\zeta_1 = \zeta_3 = 1$ wird die NERNST-EINSTEINSche Beziehung erhalten, die für Salzschmelzen nur annähernd gültig ist. Es folgt aus den Meßdaten, daß in dieser Hinsicht die Nitrate weniger „ideal“ als die Halogenide sind, d. h. daß Modelle mit mehr als zwei Komponenten eine größere Berechtigung für die Nitrate haben. Aus den zugänglichen Daten kann man aber nicht entscheiden, ob eines dieser Modelle, oder das einfachste mit nur zwei Komponenten, die beste Übereinstimmung mit der physikalischen Wirklichkeit gibt ⁴⁴.

Für TICl wird r_{--} bei der gewählten Temperatur negativ, was andeutet, daß die Schmelze nicht aus nur zwei Komponenten besteht, sondern daß es auch Kom-

plexionen gibt. Es ist daher zu bemerken, daß die berechneten Reibungskoeffizienten des TICl sehr stark von der gewählten Bezugstemperatur abhängen, weil die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion (den neuen Messungen nach) mehr als doppelt so groß wie diejenige der elektrischen Leitfähigkeit ist. So wird r_{--} positiv im Bereich unter 500 °C. Unabhängig davon, aus welcher Meßreihe die Selbstdiffusionskoeffizienten und welche Bezugstemperatur gewählt worden ist, zeigen aber die berechneten Reibungskoeffizienten und Elektrolysierbarkeiten, daß ein Modell mit nur zwei Komponenten für TICl weniger gut als für die Alkalihalogenide paßt.

Für die zweiwertigen Halogenide sind in Tab. 4 die Koeffizienten nicht nur für die geladenen Ionen M^{2+} und X^- angegeben, sondern auch für zwei Modelle, bei denen entweder nur die Kationen (MX^+) oder auch die Anionen (MX_3^-) komplexe sind. Austausch von Halogenidionen zwischen den Komplexen soll aber stattfinden. Sogar für Zinkhalogenide spricht die Erfahrung gegen das Vorhandensein von nicht-austauschenden, langlebigen Komplexionen ⁶¹. Für CdCl₂ und ZnR₂ wird r_{++} des M^{2+} -Ions negativ, woraus zu schließen wäre, daß hauptsächlich komplexe Ionen vorliegen.

⁶⁰ Bei der Herleitung der verwendeten Gleichungen ist für die Modelle mit mehr als 2 Komponenten die „Austauschdiffusion“ vernachlässigt, vgl. Anm. ⁴². Mangels einer Methode zur Berechnung des Beitrages der Austauschdiffusion kann man probeweise die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten (D_{gem}) als die Summe von Koeffizienten der Austauschdiffusion ($D_{\text{aust.}}$) und der „ordinären“ Diffusion schreiben. Statt der in Tab. 3 angegebenen gemesse-

nen Koeffizienten sollte eigentlich bei den Berechnungen ($D_{\text{gem}}^+ - D_{\text{aust.}}^+$) bzw. ($D_{\text{gem}}^- - D_{\text{aust.}}^-$) verwendet werden. Dies bedeutet, daß die in Tab. 4 angegebenen Zahlenwerte für r_{12} , r_{32} , ζ_1 , ζ_3 und r_{24} als untere Grenze zu betrachten sind, während für (t^+/t^-) innen, r_{14} und r_{34} der Einfluß der genannten Vernachlässigung nicht vorauszusagen ist.

⁶¹ A. LUNDÉN, J. Electrochem. Soc. **109**, 260 [1962].

Nach der früheren Berechnung war auch r_{+^+} von PbCl_2 negativ, aber es wird jetzt positiv, weil D^+ nach der neuen Messung kleiner als nach der alten ist. In allen drei Salzen sind Komplexionen auch bei nur zwei Komponenten möglich⁶². Dagegen sind solche Ionen in den Modellen mit quasikristallinem Gitter weniger wahrscheinlich, denn für das 3-Komponenten-Modell werden dann zu große Elektrolysierbarkeiten erhalten⁶³, während für vier Komponenten der Koeffizient der Reibung zwischen neutralen Komplexen und dem Gitter (r_{24})

⁶² Für eine Reihe von zweiwertigen Halogeniden passen für ein Löcher-Modell die Ionen MX^+ und X^- am besten, vgl. Anm.⁵⁰.

negativ wird. Eine weitere Diskussion muß verschoben werden, bis mehr Selbstdiffusionsmessungen in zweiwertigen Halogeniden gemacht worden sind.

Die Arbeit ist von Wilhelm och Martina Lundgrens vetenskapsfond und Hierta-Retzius' fond för vetenskaplig forskning finanziell unterstützt worden. Wir danken Herrn Professor A. KLEMM, Mainz, für die Mitteilung unveröffentlichter Meßergebnisse und für anregende Diskussionen.

⁶³ Zwar wird ζ_3 auch für Pb^{2+} -Ionen größer als eins, aber dies kann wahrscheinlich mittels des Meßfehlers der eingehenden Größen D^- , λ und t^- erklärt werden.

Thermal Diffusion in the Fused Alkali Nitrates LiNO_3 , KNO_3 , and RbNO_3

By SILAS GUSTAFSSON *

Department of Physics, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. **18 a**, 949—951 [1963]; eingegangen am 3. März 1963)

Thermal diffusion has been studied in pure fused LiNO_3 , KNO_3 , and RbNO_3 . In all cases the light isotope was enriched on the hot side. The Soret coefficients were found to be $4.0 \cdot 10^{-5}$ degr.⁻¹, $3.5 \cdot 10^{-5}$ degr.⁻¹, and $5.0 \cdot 10^{-5}$ degr.⁻¹, respectively. Four mixtures of fused RbNO_3 and LiNO_3 were investigated regarding both isotope and chemical separation. Lithium nitrate as well as the light isotopes of lithium and rubidium migrated towards the hot department of the cell. The Soret coefficient of the chemical separation varied almost linearly from $33 \cdot 10^{-5}$ degr.⁻¹ at 31.8 mole % RbNO_3 to $79 \cdot 10^{-5}$ degr.⁻¹ at 64.4 mole % RbNO_3 .

We have previously studied thermal diffusion in pure LiNO_3 and RbNO_3 and in mixtures of LiNO_3 and AgNO_3 ^{1, 2, 3}. The pure salts were studied in cells with a vertical temperature gradient, i. e. no convection currents should occur in these cells. Due to the small separation factors it was essential to have as large a temperature difference between the top and the bottom of the cell as possible. An upper limit to the possible operation range for nitrates is set by their thermal decomposition. At 760 mm Hg the dissociation temperatures are 474 °C, 533 °C and 549 °C for LiNO_3 , KNO_3 , and RbNO_3 , respectively^{4, 5, 6}. The corresponding melting points are 252 °C, 334 °C, and 310 °C.

In this work the same furnace was used as in earlier experiments^{1, 2}. The vertical cells inserted in the furnace were made of stainless steel tubing. The lower part, inner diameter 2.50 mm and outer dia-

meter 3.00 mm, was 40 mm long and was kept in the temperature gradient. The upper part, about 10 mm in diameter, served as a large volume (about 1 cm³).

In order to measure the temperature gradient, a thermocouple was welded to the top of the narrow tube, and another one to the bottom. The temperatures were kept constant within a few degrees with the help of two regulators, thus the average deviations of the temperature readings were ± 1.6 degrees at the top and ± 1.2 degrees at the bottom of the cell.

At the end of the experiment, the cells were taken out from the furnace and quenched, as described earlier. The salt in the large volume and in the lowest 5 mm of the cell were taken as samples and analysed with the mass spectrometer. In order to reduce influence from instrument drift the samples

* Present address: Aeronautical Research Laboratories, Wright-Patterson Air Force Base Dayton, Ohio, USA.

¹ S. GUSTAFSSON, J. Chim. Phys. **60**, 183 [1963]. (Paper Read at the Conference of Isotope Enrichment in Paris, June 1962.)

² S. GUSTAFSSON and A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **17 a**, 550 [1962].

³ S. GUSTAFSSON and A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **17 a**, 376 [1962].

⁴ M. CENTNERZWER and M. BLUMENTHAL, Bull. Intern. Acad. Polon. Sci. Classe Sci. Math. Nat. **1936 A**, 482.

⁵ M. CENTNERZWER, J. Chim. Phys. **27**, 9 [1930].

⁶ S. GORDON and C. CAMPBELL, Anal. Chem. **27**, 1102 [1955].