

Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten in geschmolzenen binären Nitratmischungen*

H.-H. EMONS, G. BRÄUTIGAM und A. WINZER

*Sektion Chemie, Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“, 42 Merseburg, DDR*

Eingegangen am 9. März 1976

Mittels der Kapillarmethode („inward“ Diffusion, Quarzkapillaren) wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten von $^{22}\text{Na}^+$ in NaNO_3 , in den Mischungen $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$, $\text{NaNO}_3\text{—Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NaNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2$ und die Selbstdiffusionskoeffizienten von $^{86}\text{Rb}^+$ in RbNO_3 und der Mischung $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$ bestimmt. Die Selbstdiffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien von Na^+ in NaNO_3 und Rb^+ in RbNO_3 stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den nach unterschiedlichen Methoden ermittelten Daten gut überein.

Die Zugabe von Rubidiumnitrat bzw. der Erdalkalimetallnitratre zum reinen Natriumnitrat bewirkt eine Erniedrigung der Na^+ -Selbstdiffusionskoeffizienten in der Reihenfolge $\text{RbNO}_3 < \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 < \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

The self-diffusion coefficients of $^{22}\text{Na}^+$ in NaNO_3 and in the $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$, $\text{NaNO}_3\text{—Sr}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{NaNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2$ mixtures and those of $^{86}\text{Rb}^+$ in RbNO_3 and in the $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$ mixture were determined by means of the capillary method (“inward” diffusion, quartz capillaries). The self-diffusion coefficients and the activation energies of Na^+ in NaNO_3 and Rb^+ in RbNO_3 agree within the experimental error with the values determined by other methods.

The addition of rubidium nitrate or of alkaline earth metal nitrate to the pure sodium nitrate involves a decrease of the Na^+ self-diffusion coefficients in the series $\text{RbNO}_3 < \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 < \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Были определены коэффициенты самодиффузии ионов $^{22}\text{Na}^+$ в NaNO_3 и в смесях $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$, $\text{NaNO}_3\text{—Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NaNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2$ и коэффициенты самодиффузии ионов $^{86}\text{Rb}^+$ в RbNO_3 и в смеси $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$. Был использован капиллярный метод („inward“ диффузия в кварцевых капиллярах). Коэффициенты самодиффузии и энергии активации как ионов Na^+ в NaNO_3 , так и Rb^+ в RbNO_3 находятся в согласии в рамках ошибок измерений с данными, полученными различными методами.

Прибавление нитрата рубидия или нитратов щелочноземельных метал-

* Überarbeitete Fassung eines Vortrags an der I. Konferenz der Sozialistischen Länder über die Chemie und Elektrochemie geschmolzener Salze, Smolence, November 24—26, 1975.

лов к чистому нитрату натрия вызывает понижение коэффициентов самодиффузии ионов Na^+ в ряду $\text{RbNO}_3 < \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 < \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Thermodynamische- und Transporteigenschaften geschmolzener Alkalimetallnitratre und Alkalimetallnitratmischungen wurden häufig untersucht [1]. Selbstdiffusionsdaten von binären Alkalimetallnitratmischungen liegen für die Systeme $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ [2], $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$ [3] und $\text{NaNO}_3\text{—CsNO}_3$ [4] vor.

Zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten werden folgende Methoden eingesetzt:

- „Vanishin bubble technique“ [5, 6],
- „Porous frit“ Technik [7—14],
- „Paper strip“ Methode [14—19],
- Kapillarmethode:
 - („outward“ Diffusion) [2, 20—25],
 - („inward“ Diffusion) [3, 26—32].

Für die nach unterschiedlichen Methoden bestimmten Diffusionsdaten ergeben sich z. T. erhebliche Abweichungen. Wir bestimmten die Selbstdiffusionskoeffizienten mit der Kapillarmethode von Na^+ in NaNO_3 in den Mischungen $\text{NO}_3\text{—RbNO}_3$, $\text{NaNO}_3\text{—Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NaNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2$ und die Selbstdiffusionskoeffizienten von Rb^+ in RbNO_3 und im System $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$.

Experimenteller Teil

Die verwendete Meßzelle ist in Abb. 1 dargestellt. Am Kapillarhalter (10) befinden sich vier mit Platindraht befestigte Quarzkapillaren mit einer Länge von 3 mm und einem Innendurchmesser von 1,05 bis 1,25 mm, der mikroskopisch mit einem Fehler von $\pm 0,005$ mm bestimmt wurde.

Die Temperaturkonstanz während der Messung betrug $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Obwohl für die „inward“ Diffusion kurze Versuchszeiten [26] angegeben werden, wendeten wir eine Versuchsdauer von 20—24 h an. Die Messungen wurden mit und ohne Rotation des Kapillarhalters durchgeführt, wobei sich die gleichen Ergebnisse ergaben. *Lenke*, *Uebelhack* und *Klemm* [32] wiesen ebenfalls experimentell nach, daß die Diffusionskoeffizienten bei starrer Kapillaranordnung nicht verfälscht werden.

Für die Messungen wurden die Isotope $^{22}\text{Na}^+$ (γ -Strahlung) und $^{86}\text{Rb}^+$ (β -Strahlung) eingesetzt (etwa $3,7 \cdot 10^4$ Bq radioaktives Tracermaterial).

Die Bestimmung der Aktivität erfolgte nach zwei Prinzipien:

- Auflösung des Kapillarinhalts in Wasser und Ausmessung der Lösung (etwa 2 ml).
- Direkte Ausmessung der Kapillaren auf dem Szintillationsmeßkopf.

Zur Messung der γ -Strahlung des $^{22}\text{Na}^+$ -Nuklids dienten Kernstrahlungsmeßgeräte der Kombination VA-G-120 mit VA-V-100. Die β -Strahlung des $^{86}\text{Rb}^+$ -Nuklids wurde mit dem „Kleinen Strahlungsmeßplatz VA-M-14“ (VEB Vakutronik „Otto Schön“, Dresden,

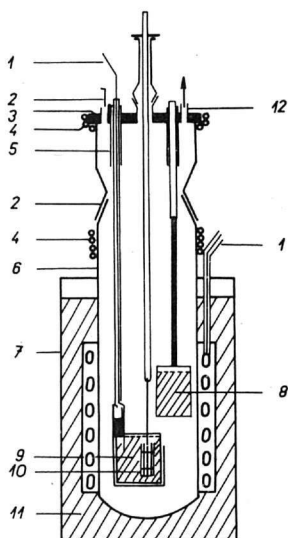


Abb. 1. Meßzelle zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten.

1. Thermolemente; 2. Glasschliff; 3. Aluminiumdeckel; 4. Kühlung; 5. KPG-Hülse; 6. Glasröhre; 7. Heizwicklung; 8. inaktives Reservoir; 9. aktives Reservoir; 10. Kapillarhalter mit Kapillaren; 11. MgO-Isolation; 12. Be- bzw. Entlüftung.

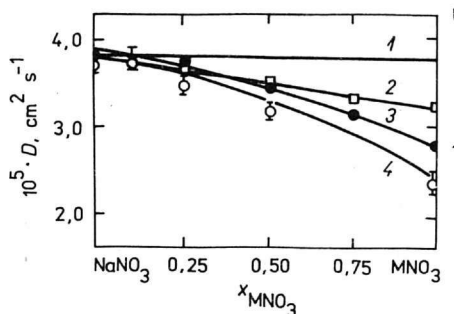


Abb. 2. Selbstdiffusion von Na^+ in Alkalinitratmischungen bei 400°C .

1. Na^+ in NaNO_3 ; 2. Na^+ in $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$;
3. Na^+ in $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$; 4. Na^+ in
 $\text{NaNO}_3\text{—CsNO}_3$.

DDR) gemessen. Die verwendeten Proben hatten eine durchschnittliche Impulsrate von 10 000 bis 30 000 Impulsen pro Minute.

Die Berechnung der Selbstdiffusionskoeffizienten erfolgte nach Gl. (1)

$$n = 2c_0q \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1)$$

n = Aktivität in den Kapillaren,
 c_0 = Gesamtaktivität der aktiven Schmelze,
 q = Querschnitt der Kapillaren,
 t = Zeit der Messung.

Die Aktivitäten der Kapillaren und die Gesamtaktivität müssen unter identischen Bedingungen, d. h. bei gleicher geometrischer Anordnung der Meßpräparate und gleicher Salzkonzentration ermittelt werden.

Zur Bestimmung der spezifischen Aktivitäten ist die Kenntnis der Dichten der Schmelzen erforderlich. Für die untersuchten Schmelzen wurden folgende Dichten verwendet: NaNO_3 , RbNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{—NaNO}_3$ [33]; $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$ [34]; $\text{NaNO}_3\text{—Sr}(\text{NO}_3)_2$ eigene Werte.

Ausgangssubstanzen:

NaNO ₃ p. a.	VEB Laborchemie Apolda,
Ba(NO ₃) ₂ p. a.	VEB Laborchemie Apolda,
Sr(NO ₃) ₂ p. a.	Riedel de Haen AG Seelze Hannover,
Rb ₂ CO ₃ p. a.	VEB Laborchemie Apolda.

RbNO₃ wurde durch Umsetzung von Rb₂CO₃ mit HNO₃ p. a. hergestellt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren und Trocknen der Salze erfolgte die Charakterisierung durch analytische Bestimmung der Kationen und der Schmelzpunkte.

Die Diffusionskoeffizienten sind durch folgende Einflußgrößen fehlerbehaftet:

— Temperatur	± 0,3%,
— Aktivitätsbestimmung	± 1,0%,
— Kapillarendeffekte	± 0,5%,
— Analysenfehler	± 1,0%.

Bei Berücksichtigung aller Einflußgrößen ergibt sich für die Diffusionsmessungen eine durchschnittliche Standardabweichung von ± 2%. Der von *Bockris* und Mitarbeitern [27—31] diskutierte ΔI -Effekt konnte in Übereinstimmung mit *Koster* [20] bei den langen Versuchszeiten vernachlässigt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Na⁺-Diffusion in NaNO₃—RbNO₃-Mischungen

Die erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Innerhalb der Fehlergrenzen zeigt sich sowohl bei den Selbstdiffusionskoeffizienten als auch bei den Aktivierungsenergien E_A (Tabelle 2) eine gute Übereinstimmung. Aus den Isothermen der Na⁺-Selbstdiffusion resultiert bei tiefen Temperaturen additives Verhalten, während bei höheren Temperaturen geringe positive Abweichungen auftreten. Additives Verhalten der Na⁺-Selbstdiffusion wurde auch in den NaNO₃—KNO₃-Mischungen [2] gefunden, während im System NaNO₃—CsNO₃ [4] positive Abweichungen beobachtet wurden.

Abb. 2 zeigt die Isothermen der Selbstdiffusion von Na⁺ in NaNO₃—(K, Rb, Cs)NO₃-Mischungen. Die gefundenen Kurvenverläufe lassen sich gut mit der Stokes—Einstein-Gleichung interpretieren

$$D_i = \frac{kT}{6\pi r_i \eta} \quad (2)$$

η = Viskosität.

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen die Abnahme der Na⁺-Selbstdiffusionskoeffizienten mit steigender Viskosität der Schmelze vom NaNO₃ bis CsNO₃.

Tabelle 1

Selbstdiffusionskoeffizienten von Na^+ in NaNO_3 und im System $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$

x_{NaNO_3}	$t, ^\circ\text{C}$	$10^5 \cdot D$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
1,00	322,4	$1,99 \pm 0,10$
	340,4	$2,38 \pm 0,10$
	367,3	$2,69 \pm 0,02$
	377,5	$2,86 \pm 0,16$
	392,2	$3,05 \pm 0,04$
	399,6	$3,09 \pm 0,02$
0,75	423,6	$3,43 \pm 0,08$
	313,5	$1,78 \pm 0,04$
	356,0	$2,26 \pm 0,05$
	385,7	$2,73 \pm 0,07$
0,50	432,0	$3,53 \pm 0,03$
	276,2	$1,25 \pm 0,05$
	331,1	$1,98 \pm 0,11$
	364,3	$2,28 \pm 0,12$
0,25	435,4	$3,27 \pm 0,10$
	322,6	$1,65 \pm 0,05$
	354,0	$1,98 \pm 0,09$
	379,1	$2,25 \pm 0,13$
0,02*	425,0	$2,87 \pm 0,06$
	321	$1,46 \pm 0,07$
	345	$1,72 \pm 0,11$
	382	$2,13 \pm 0,10$
	418	$2,44 \pm 0,13$
	450	$2,85 \pm 0,15$

* Werte von Kwak [4].

Tabelle 2

Aktivierungsenergien E_A der Selbstdiffusion von Na^+ in NaNO_3

E_A kJ mol^{-1}	Methode	Literatur
$18,08 \pm 1,59$	„inward“ Diffusion	Eigene Werte
$18,21 \pm 0,92$	„inward“ Diffusion	[26]
$17,00 \pm 1,17$	„paper strip“-Methode	[4]
$18,00 \pm 1,26$	„inward“ Diffusion	[35]
$17,96 \pm 1,13$	„outward“ Diffusion	[20]

Rb⁺-Diffusion in NaNO₃—RbNO₃-Mischungen

Die erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Selbstdiffusionskoeffizienten von Rb⁺ in RbNO₃ liegen etwas höher als die Werte von [26], stimmen aber sehr gut mit den Messungen von [8] überein.

Tabelle 3

Selbstdiffusionskoeffizienten von Rb⁺ in RbNO₃ und im System NaNO₃—RbNO₃

x_{RbNO_3}	$t, ^\circ\text{C}$	$10^5 \cdot D$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
1,00	342,6	$1,60 \pm 0,04$
	358,7	$1,84 \pm 0,08$
	390,6	$2,11 \pm 0,01$
	436,1	$2,72 \pm 0,05$
0,75	334,3	$1,77 \pm 0,10$
	381,4	$2,31 \pm 0,10$
	400,5	$2,61 \pm 0,18$
	443,2	$3,19 \pm 0,10$
0,59	314,0	$1,46 \pm 0,08$
	387,1	$2,63 \pm 0,25$
	419,5	$2,76 \pm 0,14$
	440,6	$3,55 \pm 0,17$
	471,8	$4,03 \pm 0,29$
0,25	366,0	$2,12 \pm 0,18$
	388,8	$2,52 \pm 0,25$
	427,2	$3,38 \pm 0,27$

Abb. 3 zeigt die Isothermen der Rb⁺-Diffusion. Erwartungsgemäß sind die Diffusionskoeffizienten des großen Rubidiumions im gesamten Konzentrationsbereich kleiner als die der Natriumionen. Die gleichen Ergebnisse wurden von [2] für das Kaliumion im System NaNO₃—KNO₃ und von [4] für das Cäsiumion im System NaNO₃—CsNO₃ erhalten.

Na⁺-Diffusion in den Mischungen NaNO₃—(Sr, Ba)(NO₃)₂

Zur Bestimmung der spezifischen Aktivität c_0 ist die Kenntnis der Dichten der Schmelzen erforderlich. Für das System NaNO₃—Sr(NO₃)₂ sind bisher keine Dichtewerte bekannt. Wir bestimmten die Dichten pyknometrisch mit den verwendeten Kapillaren. Zur Überprüfung der Methode wurden Eichmessungen mit

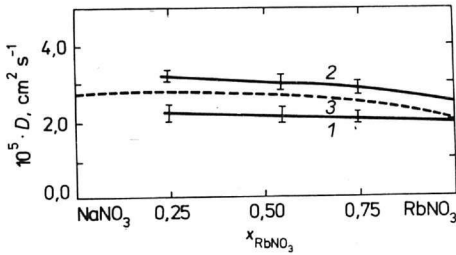


Abb. 3. Selbstdiffusion im System
RbNO₃—NaNO₃.

1. Selbstdiffusion von Rb⁺ bei 370°C; 2. Selbstdiffusion von Rb⁺ bei 420°C; 3. Selbstdiffusion von Na⁺ bei 370°C.

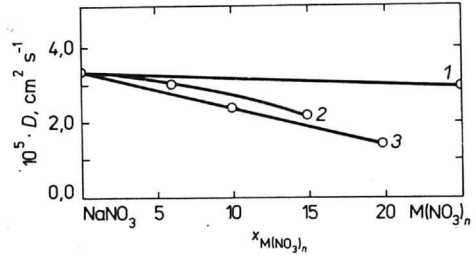


Abb. 4. Selbstdiffusion von Na⁺ in Nitratmischungen bei 400°C.

1. NaNO₃—RbNO₃; 2. NaNO₃—Sr(NO₃)₂; 3. NaNO₃—Ba(NO₃)₂.

Schmelzen bekannter Dichten durchgeführt. Tabelle 4 zeigt, daß die von uns erhaltenen Werte etwa 1% höher als die Literaturwerte [33] liegen. Die mit den selbstbestimmten Dichten im System NaNO₃—Ba(NO₃)₂ berechneten Na⁺-Selbstdiffusionskoeffizienten liegen innerhalb der Fehlergrenze der Diffusionsmessung.

Die Dichtewerte des Systems NaNO₃—Sr(NO₃)₂ sind in Tabelle 5 aufgeführt. Da NaNO₃ oberhalb von 450°C zur Zersetzung neigt, konnten die Diffusionsmessungen auf Grund der hohen Schmelztemperatur der Ba(NO₃)₂- und Sr(NO₃)₂-reichen Mischungen nur im Konzentrationsbereich $x_{\text{NaNO}_3} = 0,8$ bis 1 durchgeführt werden [36, 37]. Die erhaltenen Diffusionsdaten sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefaßt. Die Na⁺-Selbstdiffusionskoeffizienten nehmen mit steigender Erdalkalinitratkonzentration in der Mischung ab. Im Konzentrationsbereich $x_{\text{NaNO}_3} = 0,8$ bis 1 wird die Struktur der Mischung hauptsächlich durch den Einfluß des reinen Natriumnitrats geprägt. Der Diffusionskoeffizient von Na⁺ im System NaNO₃—RbNO₃ bleibt in diesem Konzentrationsbereich konstant (Abb. 4).

Tabelle 4

Vergleich der pyknometrisch bestimmten Dichten mit Literaturwerten

System	t, °C	Dichte, g cm ⁻³	
		Eigene Werte	Lit. [33]
RbNO ₃	330,8	2,492	2,491
	381,0	2,452	2,438
	410,3	2,433	2,407
BaNO ₃ —NaNO ₃ ($x_{\text{NaNO}_3} = 0,95$)	327,2	2,030	2,012
	347,1	2,019	1,998
	367,2	2,002	1,984

Tabelle 5
Pyknometrisch bestimmte Dichten im System NaNO_3 — $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

x_{NaNO_3}	$t, ^\circ\text{C}$	Dichte g cm^{-3}
0,93	408,8	1,926
	405,0	1,942
	378,4	1,962
	352,3	1,980
	349,2	1,982
0,85	445,4	2,104
	429,2	2,117
	409,3	2,132
	391,7	2,145
	387,2	2,148
	361,8	2,169
0,78	467,2	2,171
	461,8	2,174
	449,7	2,184
	433,3	2,196
	429,0	2,199

Tabelle 6
Selbstdiffusionskoeffizienten von Na^+ im System NaNO_3 — $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

x_{NaNO_3}	$t, ^\circ\text{C}$	$10^5 \cdot D$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
0,93	440,1	$3,68 \pm 0,15$
	408,8	$3,32 \pm 0,19$
	405,0	$3,23 \pm 0,13$
	378,4	$2,73 \pm 0,07$
	352,3	$2,49 \pm 0,23$
	349,2	$2,36 \pm 0,08$
	0,85	445,4
429,2		$2,61 \pm 0,11$
409,3		$2,29 \pm 0,12$
391,7		$2,27 \pm 0,13$
387,2		$2,20 \pm 0,08$
361,8		$2,10 \pm 0,08$
0,78	467,2	$2,16 \pm 0,11$
	461,8	$2,18 \pm 0,16$
	449,7	$2,03 \pm 0,12$
	433,3	$1,91 \pm 0,12$
	429,0	$1,87 \pm 0,12$

Tabelle 7

Selbstdiffusionskoeffizienten von Na^+ im System $\text{NaNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2$

x_{NaNO_3}	$t, ^\circ\text{C}$	$10^5 \cdot D$ cm s^{-1}
0,94	448,4	$3,77 \pm 0,20$
	419,0	$3,35 \pm 0,34$
	409,1	$3,26 \pm 0,24$
	366,4	$2,67 \pm 0,11$
	351,3	$2,49 \pm 0,17$
	346,4	$2,27 \pm 0,14$
	335,0	$2,29 \pm 0,05$
	325,1	$2,07 \pm 0,12$
0,90	443,7	$3,18 \pm 0,16$
	429,3	$2,78 \pm 0,29$
	424,1	$2,64 \pm 0,14$
	405,4	$2,39 \pm 0,12$
	375,0	$2,18 \pm 0,19$
	370,9	$2,01 \pm 0,13$
	343,3	$1,76 \pm 0,01$
	0,80	505,0
474,2		$2,16 \pm 0,26$
471,5		$1,91 \pm 0,10$
444,3		$1,86 \pm 0,19$
430,1		$1,74 \pm 0,12$
422,8		$1,67 \pm 0,06$

Bei gleicher Zusammensetzung der Schmelze resultieren für das System $\text{NaNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2$ kleinere Werte der Na^+ -Selbstdiffusion als im System $\text{NaNO}_3\text{—Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{NaNO}_3\text{—RbNO}_3$.

Da die Wechselwirkungen der unterschiedlichen Kationen mit den Nitrationen relativ gering sind, d. h. die Mischungen nahezu ideales Verhalten zeigen, wird der Na^+ -Diffusionskoeffizient durch die Viskosität der Schmelze bestimmt. In Übereinstimmung mit der Stokes—Einstein-Gleichung resultiert die Verringerung der Na^+ -Diffusionskoeffizienten aus der Zunahme der Viskosität in der Reihe $\text{RbNO}_3 < \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 < \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Aktivierungsenergie E_A der Selbstdiffusion

Im untersuchten Temperaturintervall läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Na^+ - und Rb^+ -Diffusion mit der Arrheniusgleichung beschreiben. Die berechneten Arrheniusparameter sind in Tabelle 8 enthalten. Durch die Konstanz der Aktivie-

rungsenergien in den Mischungen innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen wird bestätigt, daß der gleiche Transportmechanismus wie in den reinen Salzen vorliegt.

Zur Diskussion von Selbstdiffusionsdaten wird häufig das Leerstellenmodell verwendet, nach dem sich für die Temperaturabhängigkeit Gl. (3)

$$-R \left(\frac{\partial \ln D_i}{\partial [1/T]} \right)_p = E_p = \Delta H_h + \Delta E_j^* - 1/2RT + RT^2 \left(\alpha + \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \quad (3)$$

ergibt.

ΔH_h = Bildungsenthalpie einer Leerstelle,

ΔE_j^* = Energie zum Sprung in eine Leerstelle,

σ = Oberflächenspannung.

Der Wert von ΔH_h ist mit E_p für die Selbstdiffusion von Na^+ in NaNO_3 identisch. Wie von *Bockris* [35] gezeigt werden konnte, wird ΔE_j^* von den letzten beiden Gliedern in Gl. (3) kompensiert. Ebenfalls gute Übereinstimmung von experimentell bestimmten mit theoretisch berechneten Aktivierungsenergien wurde für die Selbstdiffusion von Na^+ in RbNO_3 gefunden. Für die Selbstdiffusion von Rb^+ in RbNO_3 werden experimentell höhere Aktivierungsenergien ermittelt, obwohl die Schmelze bei Selbstdiffusionsversuchen von Na^+ und Rb^+ in RbNO_3

Tabelle 8

Arrheniusparameter der Selbstdiffusion von Na^+ und Rb^+ in NaNO_3 , RbNO_3 , NaNO_3 — RbNO_3 und Na^+ in den Mischungen NaNO_3 — $(\text{Sr}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$

System	x_{NaNO_3}	$\log (10^5 \cdot D_0)$	E_A kJ mol ⁻¹
Na^+ in NaNO_3 — RbNO_3	1,00	$1,90 \pm 0,13$	$18,09 \pm 1,59$
	0,75	$2,04 \pm 0,04$	$20,18 \pm 0,63$
	0,50	$1,97 \pm 0,07$	$19,59 \pm 0,88$
	0,25	$1,83 \pm 0,08$	$18,46 \pm 1,00$
	0,02	$1,76 \pm 0,07$	$18,17 \pm 0,96$
Rb^+ in NaNO_3 — RbNO_3	0,75	$2,18 \pm 0,21$	$19,59 \pm 1,59$
	0,41	$2,06 \pm 0,09$	$20,39 \pm 1,17$
	0,25	$1,93 \pm 0,12$	$20,60 \pm 2,76$
	0,00	$1,88 \pm 0,07$	$19,64 \pm 0,96$
Na^+ in NaNO_3 — $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,93	$1,89 \pm 0,12$	$18,09 \pm 1,51$
	0,85	$1,42 \pm 0,11$	$13,57 \pm 1,51$
	0,78	$1,60 \pm 0,32$	$17,96 \pm 4,48$
Na^+ in NaNO_3 — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,94	$1,84 \pm 0,07$	$17,38 \pm 0,92$
	0,90	$1,94 \pm 0,11$	$20,14 \pm 1,47$
	0,80	$1,89 \pm 0,18$	$22,36 \pm 2,47$

praktisch gleich ist. Das erklärt sich mit einem höheren Betrag von ΔE_j^\ddagger für die größeren Rubidiumionen.

Aus Konstantvolumenmessungen [35] folgt, daß die Energie zum Sprung in eine Leerstelle ΔE_j^\ddagger in der Reihe Na^+ bis Cs^+ (Matrix NaNO_3) zunimmt, so daß ΔE_j^\ddagger von den letzten beiden Gliedern der Gl. (3) nicht mehr kompensiert werden kann.

Literatur

1. Richter, J., *Angew. Chem.* **86**, 467 (1974).
2. Lantelme, F. und Chemla, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **169**, 969 (1963).
3. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Winzer, A., *Z. Chem.* **16**, 164 (1976).
4. Kwak, J. Th., *Dissertation*. Universität, Amsterdam 1967.
5. Bockris, J. O'M. und Angell, C. A., *Electrochim. Acta* **1**, 308 (1954).
6. Wallin, L. E., *Z. Naturforsch.* **17A**, 1247 (1963).
7. Djordjevic, J. und Hills, G. J., *Trans. Faraday Soc.* **56**, 269 (1960).
8. Behn, A. und Sjöblom, C. A., *Z. Naturforsch.* **24A**, 464 (1969).
9. Sjöblom, C. A., Andreasson, J. und Behn, A., *Z. Naturforsch.* **25A**, 700 (1970).
10. Sjöblom, C. A. und Lunden, A., *Z. Naturforsch.* **18A**, 942 (1963).
11. Sjöblom, C. A., *Z. Naturforsch.* **18A**, 1247 (1963).
12. Sjöblom, C. A. und Andreasson, J., *Z. Naturforsch.* **23A**, 197, 239 (1968).
13. Sjöblom, C. A. und Behn, A., *Z. Naturforsch.* **23A**, 495 (1968).
14. Torklepp, K. E., *Dissertation*. NTH, Trondheim 1972.
15. Honig, E. P. und Ketelaar, J. A. A., *Trans. Faraday Soc.* **62**, 190 (1966).
16. Forcherri, S., Wagner, V. und Berra, E., *Elektrochem. Metal* **3**, 123 (1968).
17. Sjöblom, C. A. und Andreasson, J., *Z. Naturforsch.* **21A**, 276 (1966).
18. Richards, S. R., *Dissertation*. Universität, Pennsylvania 1963.
19. Grjotheim, K. und Zuca, S., *Acta Chem. Scand.* **22**, 531 (1968).
20. Koster, J., *Dissertation*. Universität, Amsterdam 1971.
21. Dworkin, A. S., Escue, R. B. und van Artsdalen, E. R., *J. Phys. Chem.* **64**, 872 (1960).
22. Spedding, P. L. und Mills, R. J., *J. Electrochem. Soc.* **112**, 594 (1965).
23. Mills, R. J. und Spedding, P. L., *J. Phys. Chem.* **70**, 4077 (1966).
24. Borucka, A. Z., Bockris, J. O'M. und Kitchener, J. A., *J. Chem. Phys.* **24**, 1282 (1956).
25. Ichikawa, K., Shimoji, M. und Niwa, K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 243 (1965).
26. Zuca, S. und Constantinescu, M., *Rev. Roum. Chim.* **17**, 385 (1972).
27. Bockris, J. O'M. und Hooper, G. W., *Discuss. Faraday Soc.* **32**, 218 (1961).
28. Tricklebank, S. B., Nanis, L. und Bockris, J. O'M., *J. Phys. Chem.* **68**, 58 (1964).
29. Bockris, J. O'M., Richards, S. R. und Nanis, L., *J. Phys. Chem.* **69**, 1627 (1965).
30. Bockris, J. O'M., Yosikawa, S. und Richards, S. R., *J. Phys. Chem.* **68**, 1838 (1964).
31. Nagarajan, M. K., Nanis, L. und Bockris, J. O'M., *J. Phys. Chem.* **68**, 2726 (1964).
32. Lenke, R., Uebelhack, W. und Klemm, A., *Z. Naturforsch.* **28A**, 881 (1973).
33. McAuley, W. J., Rhodes, E. und Ubbelohde, A. R., *Proc. Roy. Soc.* **289A**, 151 (1966).
34. Murgulescu, I. G. und Zuca, S., *Electrochim. Acta* **11**, 1383 (1966).
35. Nagarajan, M. K. und Bockris, J. O'M., *J. Phys. Chem.* **70**, 1854 (1966).
36. Protsenko, P. I. und Bergman, A. G., *Zh. Obshch. Khim.* **21**, 1580 (1951).
37. Layborn, K., Magdin, W. N. und Freeman, D., *J. Chem. Soc. (London)* **139**, 145 (1934).