

## Zur Kinetik der Spinellbildung von $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit zweiwertigen Oxiden. I. Die Festkörperreaktion von $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit NiO

W. LAQUA UND B. REUTER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen  
Universität Berlin, Berlin, Germany*

Received March 6, 1973

The solid state reaction in a sandwich type diffusion couple of NiO and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been investigated between 1240 and 1550°C in air and inert gas atmosphere.

Optical microscope and X-ray methods are used to identify the reaction product, which is a single-phased spinel of the general formula Ni<sub>1-y</sub>Ga<sub>2+2y/3</sub>O<sub>4</sub>. The homogeneity range of the spinel phase was investigated by X-ray methods; there is a high solubility of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the spinel lattice.

The growth of the thickness of the reaction layer follows a parabolic rate law, and therefore a diffusion process must be rate determining. The activation energy of the rate controlling step is 82 kcal/mole.

Pt-marker experiments are not sufficient for determining the reaction mechanism. Investigations with an electron-probe microanalyzer, in connection with a modified marker technique, resulted in a Wagner-mechanism of counterdiffusion of cations for formation of nickel-gallium spinel; the total amount in Ga<sup>3+</sup> ions is lost for spinel formation before there is an appreciable solubility of gallium in NiO.

### Einleitung

Untersuchungen, die sich mit der Bildung von Spinellen der allgemeinen Zusammensetzung AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus den Oxiden AO und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Reaktion im festen Zustand bei hohen Temperaturen befassen, sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben worden (1).

Der besseren Übersicht wegen und wohl auch zur Ausschaltung unbestimmter Einflüsse wie Korngröße, Korngrößenverteilung, Packungsdichte und Ähnlichem wurden dabei viel weniger Pulverreaktionen als Reaktionen zwischen gesinterten bzw. einkristallin vorliegenden Ausgangs-oxiden untersucht, die über ihre polierten Oberflächen miteinander in Kontakt stehen und durch das sich bildende Reaktionsprodukt räumlich voneinander getrennt werden.

Neuere Ergebnisse verschiedener Autoren (2-4) zeigen, daß Spinelle nach dem von Wagner für die Bildung ternärer Oxide vorgeschlagenen Mechanismus der entgegengesetzten Kationendiffusion entstehen.

Untersuchungen älteren Datums, die einen Mechanismus mit gleichgerichteter Wanderung von Sauerstoff, zweiwertigem Kation und Elek-

tronen bzw. Sauerstoffanion und zweiwertigem Kation ergeben, ließen sich zum Teil auf eine Fehlinterpretation der unter Verwendung sogenannter Fremdmarker erhaltenen Ergebnisse zurückführen (5). Tatsächlich verlaufen, worauf besonders Schmalzried (6) hingewiesen hat, Versuche mit inerten Markierungen, die vor Versuchsbeginn zur Fixierung der Ausgangsphasengrenze zwischen die beiden Oxide gebracht werden, nicht immer eindeutig, da die Marker im Verlauf einer Reaktion wandern können und so die Ausgangsphasengrenze, aus deren Lage relativ zum Reaktionsprodukt auf den Mechanismus geschlossen wird, nicht mehr exakt wiedergeben.

Auch bei einer Mitwirkung der Gasphase am Reaktionsgeschehen sind Markerversuche, selbst wenn eine Markerbewegung während der Reaktion mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, nicht mehr eindeutig; durch die Lage der Markierungen allein kann in einem solchen Fall nicht mehr entschieden werden, ob beispielsweise zweiwertige Kationen zusammen mit Sauerstoffionen oder mit Elektronen durch das Reaktionsprodukt gewandert sind.

Auf der Grundlage der von Schmalzried und Wagner (7) entwickelten Theorie der Fehlordnung in ternären Ionenkristallen gab Schmalzried (8) unter Einbeziehung weiterer möglich erscheinender Reaktionsmechanismen eine Erweiterung der Wagnerschen Theorie der Spinellbildung, die es bei geschwindigkeitsbestimmender Diffusion im Reaktionsprodukt erlauben sollte, aus bekannten Transporteigenschaften der an der Reaktion beteiligten Ionen und einigen thermodynamischen Daten die Geschwindigkeit für die einzelnen Reaktionsmechanismen theoretisch vorherzuberechnen; aus einem Vergleich mit den experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann dann unter Verzicht auf Markerexperimente auf den jeweils dominierenden Mechanismus geschlossen werden.

Außer den von Schmalzried (8) in Anwendung dieser Theorie selbst durchgeführten Untersuchungen über den Bildungsmechanismus von  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  und einer neueren Arbeit von Greskovich (3) über die Kinetik der  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ -Bildung sind keine weiteren Arbeiten bekannt, die sich auf der Grundlage dieser Theorie mit der Ermittlung von Spinellbildungsmechanismen befassen.

Die von uns begonnenen Untersuchungen sollen dazu dienen, weiteres experimentelles Material für die Anwendbarkeit der Wagner-Schmalzriedschen Spinellbildungstheorie zusammenzutragen. Daß die Wahl dabei gerade auf Spinellverbindungen des Galliums fiel, hatte mehrere Gründe.

Zum einen existieren noch keine Literaturdaten über die Bildungskinetik von Galliumspinellen, während beispielsweise die Spinelle des Aluminiums zu den bestuntersuchten Verbindungen gehören. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage, ob sich zwischen dem Aluminium und seinem höheren Homologen, dem Gallium, gewisse Gemeinsamkeiten hinsichtlich des reaktionskinetischen Verhaltens des  $\beta$ -Oxids beobachten lassen.

Weiter besitzt  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , auch im Vergleich zu anderen dreiwertigen, spinellbildenden Oxiden, bereits bei relativ niedrigen Temperaturen hervorragende Sinterereigenschaften, so daß für alle reaktionskinetischen Untersuchungen äußerst dichte Probekörper eingesetzt werden können und der Einfluß schlecht zu erfassender Parameter wie Korngrenzen und Poren, der sich sonst nur bei Verwendung von Einkristallen ausschalten läßt, auf den Reaktionsablauf gering bleibt.

Nicht zuletzt steht außer den Radioisotopen der zweiwertigen Elemente auch ein geeignetes radioaktives Galliumisotop zur Verfügung, weshalb sich die Transporteigenschaften beider den Spinell aufbauenden Kationensorten messen und zur theoretischen Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten heranziehen lassen.

### Experimenteller Teil

Da NiO-bzw.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Einkristalle nicht zur Verfügung standen, mußten die für die reaktionskinetischen Untersuchungen benötigten Proben durch Sintern hergestellt werden. Allerdings besitzen handelsübliches NiO und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  auf Grund ihrer hohen Herstellungstemperaturen nur schlechte Sinterereigenschaften, so daß zur Erzielung einer möglichst geringen Porosität der Sinterkörper wie folgt verfahren werden mußte:

Gallium (99.999%, Degussa) wird durch Reaktion mit halbkonzentrierter Salpetersäure in das Nitrat übergeführt und dieses 2 hr bei  $500^\circ\text{C}$  im Luftstrom zersetzt.

Aus  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (z.A., Merck) und Ammoniumcarbonat (z.A., Merck) wird in wäßriger Lösung Nickel(II)-hydroxidcarbonat hergestellt und dieses 3 hr bei  $500^\circ\text{C}$  im kontinuierlich aufrechterhaltenen Ölpumpenvakuum zersetzt.

Beide Zersetzungsprodukte zeigen auf Pulveraufnahmen mit Cr-K $\alpha$ -Strahlung nur stark verwaschene Röntgenreflexe, sind also auf Grund ihrer geringen Korngröße bzw. ihres gestörten Gitteraufbaus hinsichtlich ihres Sinterverhaltens als besonders "aktiv" anzusehen.

Nach Verpressen mit einem Druck von  $6 \text{ t/cm}^2$  zu zylindrischen Probekörpern von 8 mm Durchmesser und 3–5 mm Höhe wurde im Silitrohr- bzw. Nernst-Tammann-Ofen, die beide mit Alsint (Aluminiumoxid)-Schutzrohren versehen waren, wie folgt gesintert:

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ : 36 hr bei  $1100^\circ\text{C}$  und 48 hr bei  $1450^\circ\text{C}$  an Luft sowie 6 hr bei  $1680^\circ\text{C}$  im Sauerstoffstrom.

NiO: 62 hr bei  $1100^\circ\text{C}$ , 48 hr bei  $1500^\circ\text{C}$  und 5 hr bei  $1800^\circ\text{C}$  an Luft.

Als Tiegelmateriale wurde Alsint verwendet.

Nach Abschrecken in Luft wiesen die Sinter-tabletten folgende charakteristische Eigenschaften auf:

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ : Röntgenpulverdiagramm: Scharfe Reflexe des  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Farbe: Weiß mit einem leichten Stich ins Gelbliche.

Dichte: ca. 95 % der Röntgendichte.  
 Mittlere Korngröße: 254  $\mu\text{m}$  nach ASTM-Tafel E 112.

NiO: Röntgenpulverdiagramm: Scharfe Reflexe des NiO.  
 Farbe: Schwarz, bei Betrachtung unter dem Auflichtmikroskop dunkelgrün.  
 Dichte: ca. 95 % der Röntgendichte.  
 Mittlere Korngröße: 151  $\mu\text{m}$  nach ASTM-Tafel E 112.  
 Oxydationsgrad:  $\text{NiO}_{1,001}$ , bestimmt durch chemische Analyse nach der Bunsen-Methode.

Die  $d$ -Werte der gesinterten Oxide stimmten mit den in der ASTM-Kartei angegebenen Werten überein.

Zur Schaffung der für einen ungestörten Reaktionsablauf notwendigen einwandfreien Kontaktflächen wurden die Oxidtabletten in flüssigen Schwefel (9) eingebettet und nach dessen Erstarren mit Carborundpapier bzw. Diamantpaste bis herab zu 1  $\mu\text{m}$  poliert. Beim anschließenden Erwärmen auf 115°C versprödet die Schwefelmatrix derart rasch, daß die Probekörper schon nach kurzer Zeit ohne Schwierigkeiten aus der Einbettmasse entnommen werden können. Zur Entfernung von Schwefelresten wurden die Proben in  $\text{CS}_2$  gewaschen, danach kurzzeitig im Ölpumpenvakuum auf 500°C erhitzt und schließlich einer abschließenden Reinigung im Aceton-Ultraschallbad unterworfen. Die Abweichung der Normalen dieser bearbeiteten Tablettenstirnflächen von der Zylinderachse betrug in keinem Falle mehr als 10 min.

Zur Präparation der Mischoxide  $\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_{2+2y/3}\text{O}_4$  mit  $-0.12 \leq y \leq 0.50$  wurde von den wie folgt dargestellten Oxiden NiO und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ausgegangen:

Das Zersetzungsprodukt des Nickel(II)-hydroxidcarbonats wurde zu möglichst dichten Tabletten von 20 mm Durchmesser und 20 mm

Höhe verpreßt und 4 hr bei 1200°C an Luft geglüht; zur Unterbindung einer Sauerstoffaufnahme erfolgte die Abkühlung zwischen 800°C und Raumtemperatur in stationärer Reinstickstoff-Atmosphäre. Nach Ausweis der Bunsen-Analyse ist dieses hellgrün gefärbte Nickeloxid frei von  $\text{Ni}^{3+}$ -Ionen.

Das durch Zersetzen des Galliumnitrates erhaltene Produkt wurde durch 12-stündiges Glühen bei 1200°C an Luft in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  umgewandelt.

NiO und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  wurden in den entsprechenden Molverhältnissen 2 hr lang im Achatmörser homogenisiert und in Tablettenform 48 hr bei 1250°C an Luft vorgesintert. Nach abermaligem 2-stündigem Homogenisieren und Verpressen (1 t/cm<sup>2</sup>) zu flachen Zylindern von 1–2 mm Höhe erfolgte die Endreaktion in 72 hr bei 1350°C an Luft.

Alle quantitativ ausgewerteten Untersuchungen wurden in einem Rhodiumband-Rohrofen (Heraeus) durchgeführt. Zur Temperaturmessung diente ein Pt–Pt 10%Rh Thermoelement; die Temperaturschwankungen in der Heizzone des Ofens waren geringer als  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Jede der angegebenen Temperaturen ist mit einer Unsicherheit von  $\pm 3^\circ\text{C}$  behaftet.

Die aus Sillimantinit (Aluminiumsilicat)-bzw. Alsinterkeramik bestehende Reaktionsapparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Der Federdruck, mit dem die Proben während der Reaktion zur Erzielung eines besseren Kontaktes an ihren Stirnflächen aufeinandergedrückt werden, betrug etwa 0.25 kg/cm<sup>2</sup>. Ein durch das Innenrohr eingeführtes Thermoelement gestattete eine Temperaturmessung in unmittelbarer Probennähe.

Für alle röntgenographischen Untersuchungen, die zur Identifizierung der einzelnen oxidischen Phasen dienten, wurden Guinier-Aufnahmen (Guinier-deWolff-Kammer von Enraf-Nonius) mit Cr-K $\alpha$ -Strahlung herangezogen.

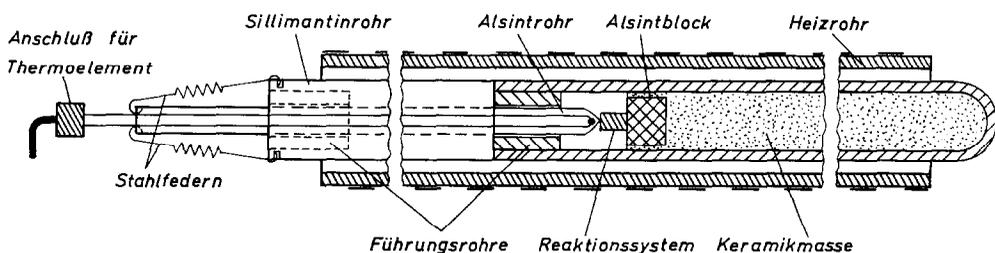


ABB. 1. Reaktionsapparatur.

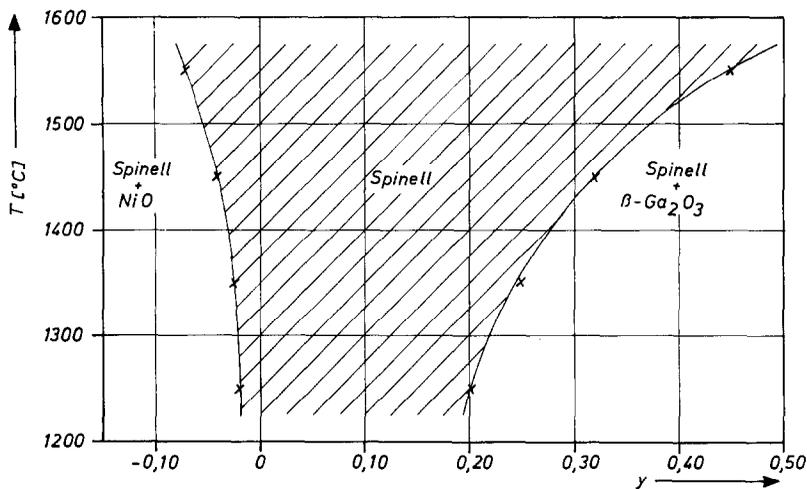


ABB. 2. Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des quasibinären Systems NiO-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an Luft.



$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  | Spinell || NiO  
 Spalt

ABB. 3. Typisches NiO-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reaktionssystem bei 1550°C an Luft (zum Teil polarisiertes Licht).

TABELLE I  
TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER  
PHASENGRENZZUSAMMENSETZUNG  $y$  DER SPINELLPHASE  
 $Ni_{1-y}Ga_{2+2y/3}O_4$

$T$ [°C]	1250	1350	1450	1550
NiO-Seite	-0.02	-0.025	-0.04	-0.07
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Seite	0.20	0.25	0.32	0.45

Zur qualitativen Verfolgung der Festkörperreaktionen und zur quantitativen Bestimmung der Reaktionsschichtdicken wurde ein einfaches Leitz-Auflichtmikroskop verwendet.

### Ergebnisse

#### Der Existenzbereich des Nickel-Gallium-Spinells $Ni_{1-y}Ga_{2+2y/3}O_4$

Für die Auswertung der reaktionskinetischen Untersuchungsergebnisse werden Angaben über

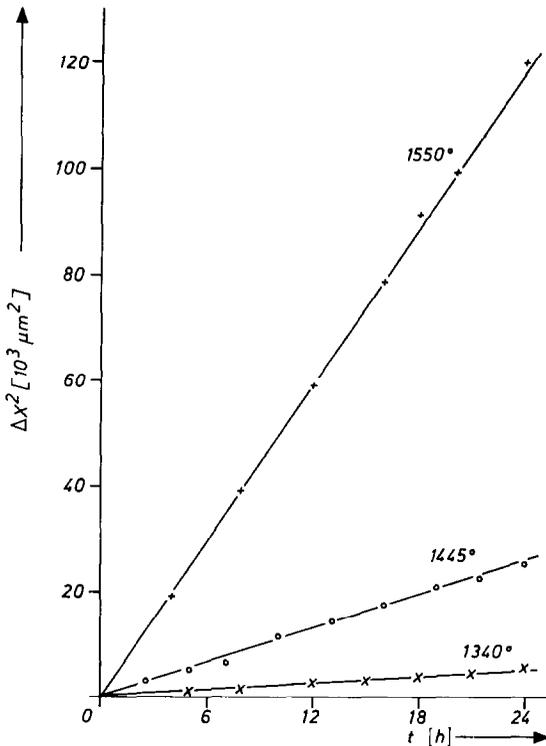


ABB. 4. Abhängigkeit der Reaktionsschichtdicke von der Zeit für NiO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme bei 1340 bis 1550°C an Luft.

das Phasendiagramm des quasibinären Systems NiO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> benötigt. Da Literaturdaten nicht verfügbar sind, wurde der hier interessierende Ausschnitt röntgenographisch ermittelt. Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Wie Abb. 2 zu entnehmen ist, besitzt der Nickel-Gallium-Spinell für NiO eine verhältnismäßig geringe Löslichkeit, die sich zudem mit der Temperatur nur wenig ändert. Das Lösungsvermögen des Spinells für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dagegen ist groß; die Verschiebung der Phasengrenze mit der Temperatur zu größeren Galliumgehalten ist beträchtlich. Ein sehr ähnliches Verhalten weist das von Schmalzried (10) untersuchte quasibinäre System MgO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf.

Die Zahlenwerte für die einzelnen Phasengrenzzusammensetzungen sind in Tab. I zusammengestellt.

#### Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die Reaktion zwischen NiO und  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde bei 1240, 1340, 1445 und 1550°C an Luft verfolgt.

Nach dem Anschleifen und Polieren eines Reaktionssystems senkrecht zur Reaktionsrichtung ergab die mikroskopische Untersuchung im Auflicht nachstehenden Befund (Abb. 3):

Zwischen dem weißen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und dem dunkelgrünen NiO kommt es zur Ausbildung einer hellgrün gefärbten Reaktionszone mit beidseitig scharf ausgeprägten Phasengrenzen. Der Übergang zum  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verläuft vollkommen lückenlos; die morphologische Ähnlichkeit zwischen Reaktionsprodukt und  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinterplatte ist unverkennbar.

An der Phasengrenze Reaktionszone/NiO befindet sich unabhängig von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit ein Spalt von einigen 10  $\mu$ m Dicke; die NiO-Tablette läßt sich mühelos von der angrenzenden Reaktionszone abtrennen.

TABELLE II  
REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER  
NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BILDUNG AN LUFT BEI 1240–1550°C

$T$ [K]	$k^*$ [ $cm^2 sec^{-1}$ ]
1513	$1.4 \times 10^{-10}$
1613	$6.1 \times 10^{-10}$
1718	$3.0 \times 10^{-9}$
1823	$1.4 \times 10^{-8}$

Zur Klärung der Frage, ob es im Verlauf der Reaktion tatsächlich zu der erwarteten Spinellbildung gekommen ist oder ob sich weitere, im quasibinären System NiO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existierende Phasen gebildet haben, wurde die Reaktionszone parallel zur Reaktionsfläche in einzelne Schichten von 1–2  $\mu$ m Dicke zerlegt und röntgenographisch untersucht.

Die Schichtenteilung erfolgte mit einem Hartschnittmikrotom der Firma Jung, das durch Anbringen einer geeigneten Probenhalterung mit Mikrometeruhr für die vorliegenden Zwecke umgerüstet worden war. Die vom Hartmetallmesser während eines Probendurchgangs abgeschabte Substanz bleibt praktisch quantitativ auf der Probenoberfläche liegen und kann von dort durch Andrücken eines mit einer Haftfläche versehenen Kunststoff-Filmes aufgesammelt und danach direkt in den Präparateträger der Guinier-deWolff-Kammer eingesetzt werden.

Auf sämtlichen Röntgenaufnahmen des in Schichten zerlegten Reaktionsproduktes konnten außer Spinellinterferenzen keine weiteren Reflexe beobachtet werden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den bei der Untersuchung des NiO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasendiagramms erhaltenen Ergebnissen; auch dort ließ sich als einzige Verbindung nur die Spinellphase Ni<sub>1-y</sub>Ga<sub>2+2y/3</sub>O<sub>4</sub> beobachten.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Bildung wurde das Wachstum der Reaktionsschicht als Funktion der Zeit verfolgt.

Wie Abb. 4 zeigt, ist der Zusammenhang zwischen dem Quadrat der Reaktionsschichtdicke und der Zeit für die angegebenen Temperaturen linear; das Gleiche gilt für 1240°C.

Aus der Befolgung des parabolischen Zeitgesetzes, das in der empirischen Form

$$\Delta x^2 = k^* \cdot t$$

( $\Delta x$  = Reaktionsschichtdicke in cm,  $t$  = Reaktionszeit in sec,  $k^*$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup>) geschrieben werden kann, ist zu schließen, daß die Geschwindigkeit der NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Bildung zwischen 1240 und 1550°C durch einen Diffusionsprozeß bestimmt wird.

Die aus dem Anstieg der  $\Delta x^2$ - $t$ -Geraden ermittelten Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle II zusammengestellt.

Beim Auftragen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur (Abb. 5) erhält man eine

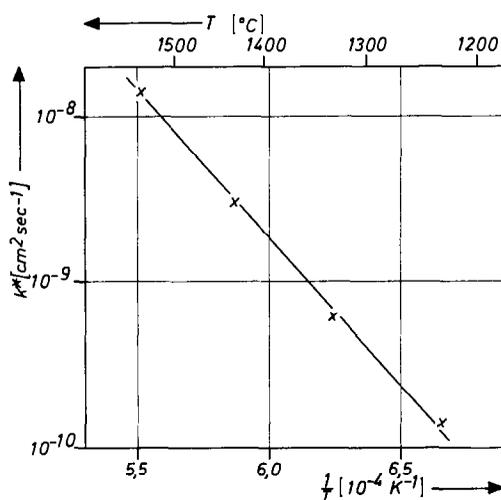


Abb. 5. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Bildung als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

Arrhenius-Gerade, aus deren Neigung sich eine Aktivierungsenergie von 82 kcal/Mol für die NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Bildung berechnen läßt. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gehorcht zwischen 1240 und 1550°C der Beziehung

$$k^* = 100 \cdot \exp(-82\,000 \text{ cal}/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Die qualitative und quantitative Untersuchung der Reaktion von NiO mit  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in stationärer Argon-Atmosphäre (Rein-Argon der Firma Osram mit (in Vol. %) 0.01 N<sub>2</sub>, 0.001 H<sub>2</sub>, 0.0001 O<sub>2</sub> und 2 × 10<sup>-5</sup> g H<sub>2</sub>O/liter) lieferte mit der Ausnahme, daß ein Spalt zwischen NiO und Spinellreaktionsschicht nicht mehr beobachtet werden konnte, die gleichen Ergebnisse wie die Untersuchungen in Luft (vgl. Abb. 6).

#### Marker-Experimente

Aufschluß über den Mechanismus, nach dem die Nickel-Gallium-Spinellbildung verläuft, sollten die Reaktionsversuche mit inerten Markierungen erbringen.

Dazu wurden vor Versuchsbeginn 30  $\mu$ m breite und 2.5  $\mu$ m dicke Platinfitter zwischen die Kontaktflächen der Ausgangsoxide gebracht, die auf Grund ihrer Abmessungen erwarten ließen, daß dadurch weder der Kontakt noch der Materietransport über die Kontaktflächen maßgeblich beeinträchtigt werden kann.

Wie Abb. 7 zeigt, hatten die inerten Markierungen nach der Reaktion an der dem NiO zugewandten Seite der Reaktionsschicht. Nimmt

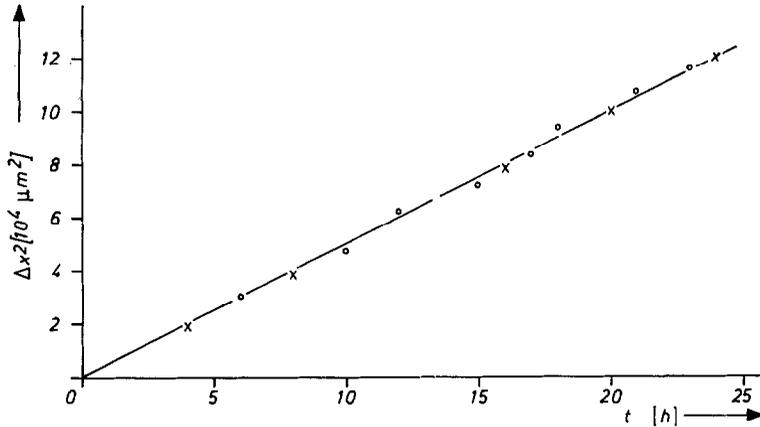


ABB. 6. Abhängigkeit der Reaktionsschichtdicke von der Zeit für ein NiO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System bei 1550°C in Argon (o). Zum Vergleich sind einige der in Luft (x) erhaltenen Werte eingetragen.

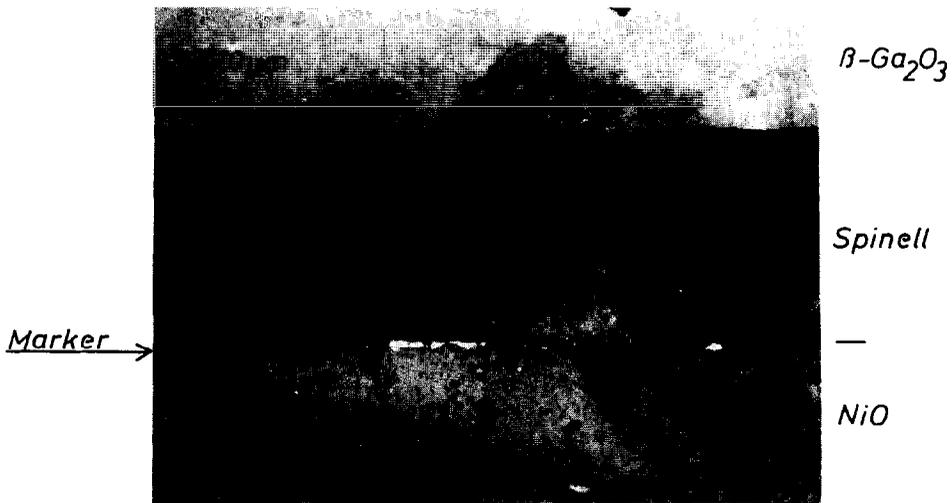


ABB. 7. Ergebnis eines Marker-Experiments bei 1400°C (zum Teil polarisiertes Licht).

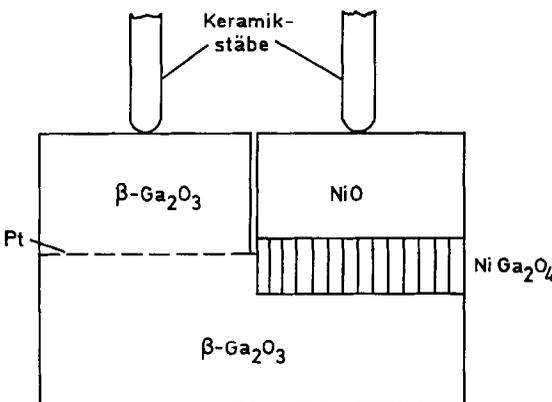


ABB. 8. Schematischer Aufbau eines Reaktionssystems mit fixierter Ausgangsphasengrenze ("Halbtablettenanordnung").

man an, daß die Marker ihre Lage relativ zu den Sauerstoffteilgittern der beiden Oxide im Verlauf der Reaktion unverändert beibehalten haben, so ist es zu einer Spinellbildung nur an der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-seitigen Phasengrenze der Reaktionsschicht gekommen. Da, wie erwähnt, eine Markerbewegung bei Festkörperreaktionen von vornherein nie ganz auszuschließen ist, wurde zur eindeutigen Fixierung der Ausgangsphasengrenze der in Abb. 8 wiedergegebene Versuchsaufbau gewählt:

Eine  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tablette ist zur Hälfte mit einer NiO- und zur Hälfte mit einer weiteren  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Halbtablette bedeckt; zwischen den beiden  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tabletten befindet sich eine 2.5  $\mu$ m dicke Platinfolie. Die Lage der Ausgangsphasengrenze ist durch den Verlauf dieser Platinmarkierung festgelegt.

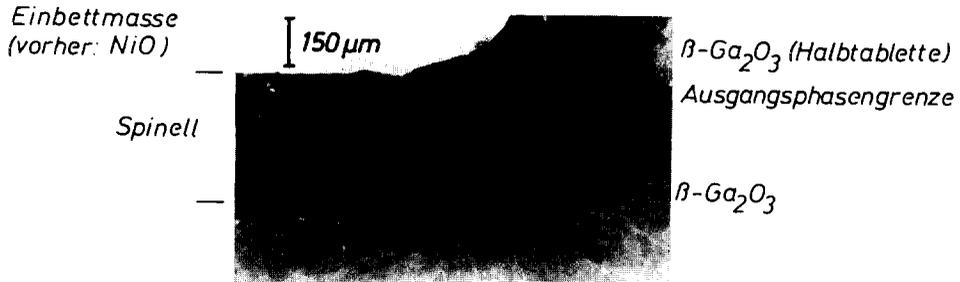


ABB. 9. Ergebnis eines Reaktionsversuches in der "Halbtablettenanordnung" bei 1440°C an Luft (teilweise polarisiertes Licht).

Das Ergebnis eines Reaktionsversuches mit dieser "Halbtablett"-Anordnung zeigt Abb. 9. Danach bilden die Grenzen Spinell/NiO und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  eine durchgehende Gerade: das gesamte Reaktionsprodukt befindet sich unterhalb dieser Geraden auf der Seite zum  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  hin; eine Spinellbildung auf der NiO-Seite der Ausgangsphasengrenze läßt sich nicht beobachten.

Das Verhältnis von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -seitiger zu NiO-seitiger Reaktionsschichtdicke bei der Nickel-Gallium-Spinellbildung nach dem Wagner-Mechanismus

Für den Fall, daß die Nickel-Gallium-Spinellbildung nach einem Mechanismus mit entgegengesetzter Kationendiffusion verläuft, müßte das Reaktionsprodukt zu beiden Seiten der

Ausgangsphasengrenze wiederzufinden sein (11). Allerdings wäre auf Grund des ausgedehnten Homogenitätsbereiches der Spinellphase nicht das theoretische Schichtdickenverhältnis

$$\Delta x_I / \Delta x_{II} = 3:1$$

( $\Delta x_I, \Delta x_{II}$  = Schichtdicke auf der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ - bzw. NiO-Seite der Ausgangsphasengrenze), sondern ein Verhältnis zu erwarten, das sich aus der Kenntnis des NiO -  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramms wie folgt berechnen läßt:

Vorausgesetzt wird, daß an den Phasengrenzen NiO/Spinell und Spinell/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  während der gesamten Reaktion thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt ist und daß innerhalb der Reaktionsschicht ein linearer Konzentrationsgradient von  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Ga}^{3+}$  — jeweils mit entgegengesetztem Vorzeichen — existiert.

Da zwischen der Nickel-Konzentration (in

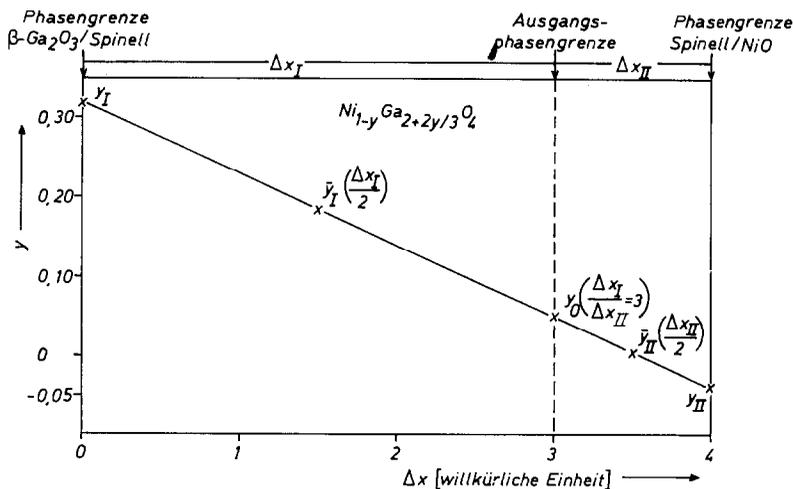


ABB. 10. Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs in einer Spinellreaktionsschicht zur Berechnung des Schichtdickenverhältnisses  $\Delta x_I / \Delta x_{II}$ .

Gew.-%) und dem die Zusammensetzung charakterisierenden Parameter  $y$  die Beziehung

$$c_{\text{Ni}} = \frac{A_{\text{Ni}}(1-y)}{M_{\text{NiGa}_2\text{O}_4} - 12.2y} \cdot 100 \text{ Gew.-%}$$

( $A$  = Atomgewicht,  $M$  = Molgewicht),

besteht und ein entsprechender Ausdruck auch für den Zusammenhang zwischen der Gallium-Konzentration und  $y$  gilt, kann für  $y$  näherungsweise eine lineare Abhängigkeit von  $c$  angenommen werden.

Ist die Zusammensetzung der Reaktionsschicht an der Phasengrenze  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Spinell durch  $y_{\text{I}}$ , die an der Phasengrenze Spinell/NiO durch  $y_{\text{II}}$  und die an der Ausgangsphasengrenze durch  $y_0$  gegeben, so folgt, wenn man der Rechnung in erster Näherung ein Schichtdickenverhältnis von 3:1 zu Grunde legt (vgl. Abb. 10), für die Zusammensetzung der Reaktionsschicht an der Ausgangsphasengrenze

$$y_0 = \frac{y_{\text{I}} + 3y_{\text{II}}}{4}, \quad (1)$$

Mit (1) ergibt sich die mittlere Zusammensetzung  $\bar{y}$  der Reaktionsschichten I und II durch lineare Interpolation zu

$$\bar{y}_{\text{I}} = \frac{5y_{\text{I}} + 3y_{\text{II}}}{8} \text{ bzw. } \bar{y}_{\text{II}} = \frac{y_{\text{I}} + 7y_{\text{II}}}{8}. \quad (2 \text{ bzw. } 3)$$

Beim Durchgang von 3 Mol  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen und 2 Mol  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen durch die Ausgangsphasengrenze bilden sich auf der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Seite  $3/(1-\bar{y}_{\text{I}})$  und auf der NiO-Seite  $2/(2+2\bar{y}_{\text{II}}/3)$  Mol Spinell.

Für das gesuchte Schichtdickenverhältnis folgt somit

$$\frac{\Delta x_{\text{I}}}{\Delta x_{\text{II}}} = \frac{3 + \bar{y}_{\text{II}}}{1 - \bar{y}_{\text{I}}}, \quad (4)$$

bzw. nach Einsetzen von (2) und (3)

$$\frac{\Delta x_{\text{I}}}{\Delta x_{\text{II}}} = \frac{24 + y_{\text{I}} + 7y_{\text{II}}}{8 - 5y_{\text{I}} - 3y_{\text{II}}}, \quad (5)$$

Mit (5) läßt sich ganz allgemein das Schichtdickenverhältnis von  $\text{B}_2\text{O}_3$ -seitigem zu AO-seitigem Reaktionsprodukt einer nach dem Wagner-Mechanismus verlaufenden  $\text{AB}_2\text{O}_4$ -Spinellbildung berechnen, sobald die Löslichkeit des Spinellgitters für die Ausgangsoxide nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Unter Zugrundelegung des  $1445^\circ\text{C}$ -Schnittes durch das NiO- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramm ( $y_{\text{I}} = 0.32$ ,  $y_{\text{II}} = -0.04$ ) ergibt sich für eine nach

dem Wagner-Mechanismus verlaufende Nickel-Gallium-Spinellbildung ein Schichtdickenverhältnis von

$$\frac{\Delta x_{\text{I}}}{\Delta x_{\text{II}}} = 3.7 \text{ bei } 1445^\circ\text{C}.$$

Wie dieses Ergebnis zeigt, führt die hohe Löslichkeit des  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  bei gleichzeitiger geringer Löslichkeit des NiO im Spinellgitter zwar dazu, daß der Anteil der auf der NiO-Seite der Ausgangsphasengrenze liegenden Reaktionsschicht gegenüber einem Spinellsystem mit zu vernachlässigendem Homogenitätsbereich verringert wird, doch hätte sich auch ein Schichtdickenverhältnis von 3.7:1 mikroskopisch noch immer leicht auffinden lassen müssen.

#### Reaktion über die Gasphase

Bevor der Mechanismus der untersuchten Spinellbildungsreaktion diskutiert wird, soll auf ein Problem eingegangen werden, das in direktem Zusammenhang mit dem Materietransport durch die Reaktionsschicht steht: erfolgt der Übertritt von Teilchen an der Phasengrenze NiO/Spinellschicht direkt oder über die Gasphase?

Läßt bereits der mangelhafte bzw. völlig fehlende Zusammenhalt der NiO-Tablette mit der Spinellreaktionsschicht einen Materietransport über die Gasphase vermuten, so wird diese Vermutung durch die häufige Existenz eines Spaltes zwischen NiO und Reaktionsschicht weiter erhärtet.

Zur Klärung der Frage, ob Unterschiede im Reaktionsverhalten eines NiO- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Systems in Abhängigkeit von der Güte des Kontaktes an der Reaktionsfläche auftreten, wurde nach einer von Schmalzried (6) angegebenen Methode verfahren: vor Versuchsbeginn wird ein 25 bzw. 50  $\mu\text{m}$  dickes Platinblech zwischen die Ausgangsoxide gebracht, das mit einer zentralen Bohrung von 2.5 mm Durchmesser versehen ist und eine definierte räumliche Trennung zwischen den zur Reaktion kommenden Phasen herstellt.

Abb. 11a und b zeigt das Ergebnis eines solcher Versuches bei  $1450^\circ\text{C}$  an Luft. Danach kommt es unabhängig davon, ob zwischen NiO und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  direkter Kontakt vorliegt oder beide Verbindungen durch einen 50  $\mu\text{m}$  breiten Spalt voneinander getrennt sind, zu einer Spinellbildung; zwischen den beiden Reaktionsschichten herrscht in qualitativer und quantitativer Hinsicht völlige Identität.

Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß die

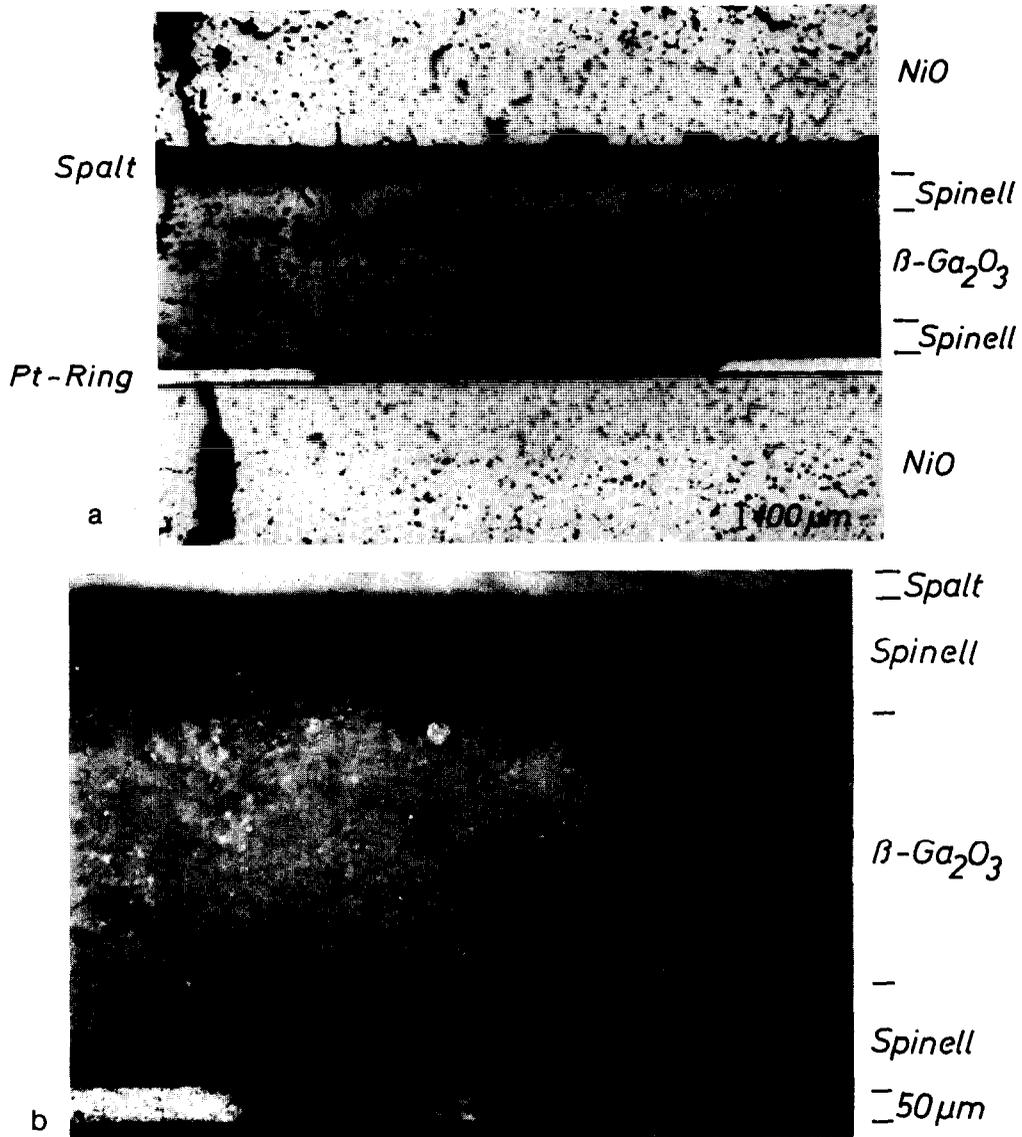


ABB. 11a. NiO- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Reaktionssystem mit in direktem Kontakt stehenden bzw. durch einen 50  $\mu\text{m}$ -Spalt voneinander getrennten Ausgangsoxiden bei 1450°C an Luft. (b) Vergrößerter Ausschnitt von (a) in teilweise polarisiertem Licht.

NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Bildung unter den hier gewählten Versuchsbedingungen unabhängig davon verläuft, ob an der Phasengrenze NiO/Reaktionsschicht idealer Kontakt vorhanden ist oder nicht.

### Diskussion

#### Der Mechanismus der NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Bildung

Als Folge der beschriebenen experimentellen Untersuchungen sind die beiden folgenden

Mechanismen für den Materietransport innerhalb der Reaktionsschicht zu diskutieren:

I. Gleichgerichtete Wanderung von Ni<sup>2+</sup> und O<sup>2-</sup>-Ionen.

II. Entgegengesetzte Kationenwanderung nach dem Wagner-Mechanismus.

Ein Verlauf der Reaktion nach Mechanismus I kann vermutet werden, weil die inerten Platinmarkierungen nach Reaktionsende an der

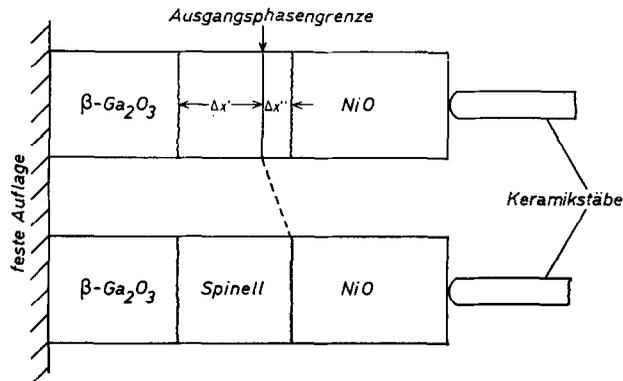


ABB. 12. Verschiebung der Ausgangsphasengrenze eines NiO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reaktionssystems bei gleichgerichteter Wanderung von Ni<sup>2+</sup>- und O<sup>2-</sup>-Ionen.

Phasengrenze Spinell/NiO wiederzufinden sind; die Unabhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Sauerstoffpartialdruck (Luft bzw. Argon) spricht dafür, daß der Sauerstoff in Ionenform und nicht als O<sub>2</sub> zur Phasengrenze Spinell/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transportiert wird.

Im Widerspruch dazu steht das Ergebnis der Reaktionsversuche mit der "Halbtablettenanordnung".

So folgt aus einer Betrachtung der Molvolumina von Ausgangsoxiden und Spinell ( $V_{\text{NiO}} = 11.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ,  $V_{\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3} = 31.9 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ,  $V_{\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_{2+2y/3}\text{O}_4} = 42.2 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  für eine mittlere Zusammensetzung  $y = 0.18$  bei 1445°C), sofern die unterschiedlichen Porositäten der einzelnen Verbindungen vernachlässigt werden, daß beim Umsatz (vgl. Abb. 12) von 1 Mol NiO (entsprechend  $\Delta x''$ ) mit 1.3 Mol  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (entsprechend  $\Delta x'$ ) zu 1.22 Mol Spinell der mittleren Zusammensetzung Ni<sub>0.82</sub>Ga<sub>2.12</sub>O<sub>4</sub> bei 1445°C nach Mechanismus I der NiO-seitige Anteil der Reaktionsschicht zum  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-seitigen Anteil im Verhältnis von etwa 1:3.7 stehen müßte; die Ausgangsphasengrenze hat sich um den Betrag  $\Delta x''$  zum NiO hin verschoben (Kirkendall-Effekt).

Eine Schichtenteilung (bezogen auf die Ausgangsphasengrenze) von etwa 3.7:1 ist demnach sowohl für Mechanismus I als auch für den Mechanismus II zu erwarten: im Experiment konnte ein solches Schichtdickenverhältnis nicht beobachtet werden. (vgl. Abb. 9).

Es gibt weitere Hinweise, die gegen eine gleichgerichtete Kationen-Anionen-Wanderung sprechen.

So erfährt die Morphologie des  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch

die Spinellbildung keinerlei Veränderung. Dieser Befund läßt sich nur dann verstehen, wenn angenommen wird, daß das Sauerstoffteilgitter des  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Verlauf der Reaktion erhalten bleibt und es zu einer Spinellbildung dadurch kommt, daß Ga<sup>3+</sup>-Ionen aus dem Gitter auswandern und auf diese Weise Platz schaffen für eindringende Ni<sup>2+</sup>-Ionen bei gleichzeitiger Änderung der Stapelfolge der Sauerstoffschichten (hexagonal-dichteste Kugelpackung → kubisch dichteste Kugelpackung) (12). Mit anderen Worten: Die Morphologiebeziehung zwischen Reaktionszone und  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deutet auf einen Mechanismus mit entgegengesetzter Kationendiffusion. Nicht zuletzt bedeutet die Annahme eines Mechanismus mit gleichgerichteter Wanderung von Ni<sup>2+</sup>- und O<sup>2-</sup>-Ionen, sofern Beiträge von Korngrenzen und inneren Oberflächen zum Materietransport außer acht gelassen werden, daß die Beziehung (8)

$$D_{\text{Ni}^{2+}} \simeq D_{\text{O}^{2-}} \gg D_{\text{Ga}^{3+}},$$

die eine Voraussetzung für das Wirksamwerden des obigen Mechanismus ist ( $D_i$  = mittlerer Komponentendiffusionskoeffizient der Ionensorte  $i$ ), reale Bedeutung hat; das heißt: die relativ großen Sauerstoffionen sollten im Spinellgitter beweglicher sein als die wesentlich kleineren Galliumionen.

Gesicherte Ergebnisse, daß eine Spinellbildung nach einem solchen Mechanismus verläuft, sind in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden.

Neuere Untersuchungen von Spinellbildungsreaktionen unter Anwendung der Elektronenstrahlmikroanalyse (EMA) (13, 3) zeigen, daß der

Wagner-Mechanismus der entgegengesetzten Kationendiffusion mit einer gleichzeitigen Spinellbildung an der AO- und  $B_2O_3$ -Phasengrenze der Ausgangsoxide in einigen Fällen modifiziert werden muß.

So kann sich ein Teil der an der Phasengrenze Spinell/AO ankommenden  $B^{3+}$ -Ionen, entsprechende Löslichkeit von  $B_2O_3$  in AO vorausgesetzt, der Spinellbildung durch Eindiffundieren in das AO-Gitter entziehen, wodurch es zu zwei miteinander konkurrierenden Reaktionen kommt: (1) Reaktion von  $B^{3+}$  mit AO zu  $AB_2O_4$ . (2) Austausch von  $3 A^{2+}$  gegen  $2 B^{3+}$  im Gitter des AO. Eine theoretische Behandlung dieses Problems ist kürzlich von Pelton, Schmalzried und Greskovich (14) gegeben worden.

Es lag nahe, einen analogen Mechanismus für die Bildung des Nickel-Gallium-Spinells anzunehmen. Ist nämlich die Löslichkeit von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  im NiO-Gitter und gleichzeitig auch die Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{Ga}^{3+}$  im NiO so groß, daß alle ankommenden  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen in das angrenzende NiO-Gitter einwandern und dadurch nicht zu  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$  reagieren können, so wird im Ergebnis der Markerversuche ein Mechanismus mit gleichgerichteter Wanderung von Nickel und Sauerstoff vorgetäuscht, obwohl ein Mechanismus mit entgegengesetzter Kationendiffusion vorliegt. Vorläufige Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde vom Typ Cameca MS 36, deren Benutzung dem hiesigen Institut erst seit neuerer Zeit möglich ist, konnten diese Vermutung bestätigen. Den Linescan eines NiO- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Reaktionssystems zeigt

Abb. 13. Danach hat sich innerhalb der Spinellreaktionsschicht in qualitativer Übereinstimmung mit dem NiO- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramm ein Ni- bzw. Ga-Konzentrationsgradient mit entgegengesetztem Anstieg ausgebildet. Während sich der Ga-Gradient nach Durchlaufen eines Sprunges an der Phasengrenze Spinell/NiO in das NiO hinein fortsetzt, kann ein Ni-Gradient im  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nicht beobachtet werden.

Somit läßt sich sagen, daß wohl  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  in NiO, nicht aber NiO in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  löslich ist.

Vorläufige röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß die Sättigungslöslichkeit von Gallium in NiO bei  $1445^\circ\text{C}$  etwa 5.5 Mol-% entsprechend der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{0.92}\text{Ga}_{0.053}\text{O}$  beträgt. Aus der Gegenläufigkeit der in den Ni- bzw. Ga-Konzentrationsprofilen auftretenden Peaks geht hervor, daß die untersuchten Phasen nicht homogen sind; wahrscheinlich ist es auf Grund der verhältnismäßig langsamen Abkühlung des Reaktionssystems zur Ausscheidung von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  im Spinell und von Spinell im NiO gekommen.

Betracht man das Ergebnis der EMA-Untersuchung im Zusammenhang mit den vorher diskutierten Ergebnissen, so läßt sich folgende Deutung des Reaktionsverlaufes geben:

Der Mechanismus der  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ -Bildung ist die entgegengesetzte Kationendiffusion. Da der dem  $\text{Ni}^{2+}$ -Gehalt der Reaktionsschicht entsprechende  $\text{Ga}^{3+}$ -Anteil am Materietransport unter Mischkristallbildung in das NiO einwandert, kommt es zur Spinellbildung nur auf der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Seite der Ausgangsphasengrenze. Das

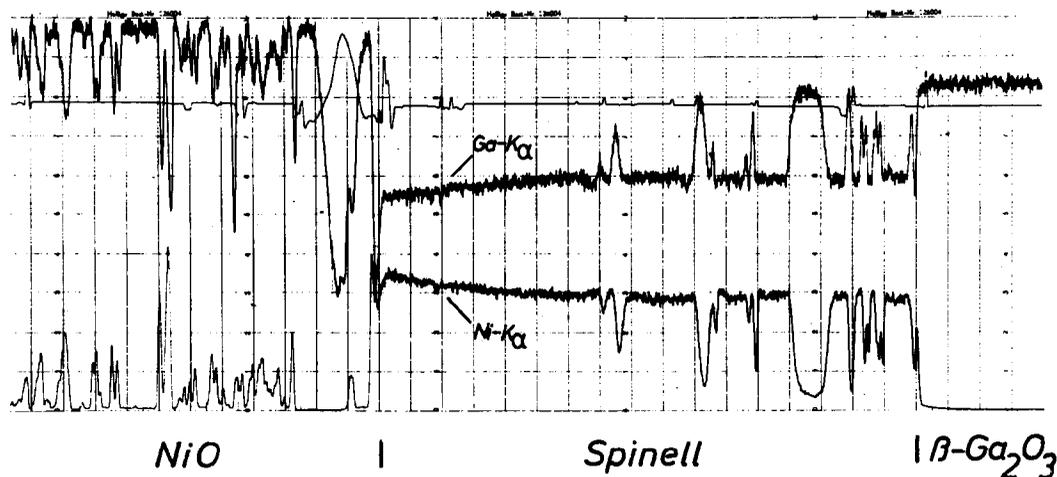


ABB. 13. Linescan eines NiO- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Reaktionssystems (nicht abgeschreckt).

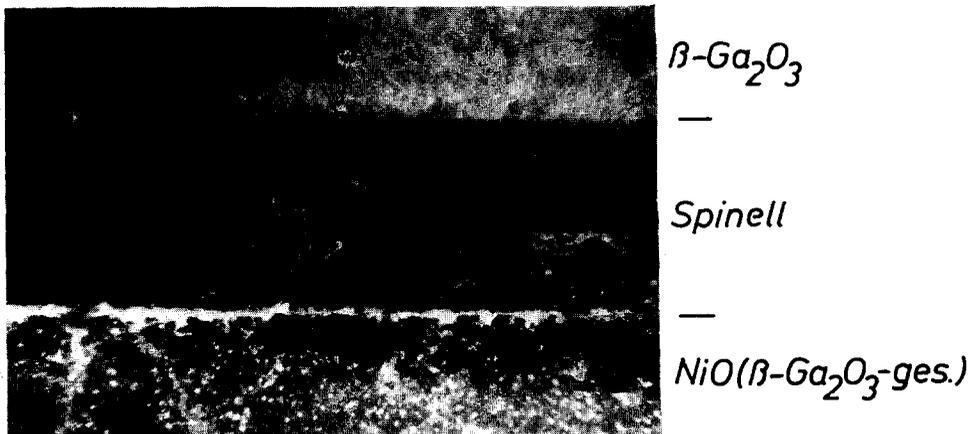


ABB. 14. Ergebnis eines Reaktionsversuches von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -gesättigtem NiO bei  $1450^\circ\text{C}$  an Luft (zum Teil polarisiertes Licht).

Fehlen jeglicher NiO-seitigen Reaktionsschichtanteile weist auf einen vollständigen Verlust des Galliums, das über die Ausgangsphasengrenze diffundiert ist, hin.

Setzt man zur Reaktion von NiO mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  an Stelle des NiO einen gesättigten  $\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_{2y/3}\text{O}$ -Mischkristall ein, so läßt sich der Reaktion das Gallium nicht mehr durch Mischkristallbildung entziehen, und es muß, wenn der angenommene Mechanismus stimmt, zur Ausbildung von NiO- und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -seitigen Reaktionsschichten kommen.

Ein derartiger Versuch wurde bei  $1450^\circ\text{C}$  an Luft durchgeführt. Wie Abb. 14 zeigt, heben sich auf Grund von Morphologieunterschieden deutlich zwei Reaktionsschichten voneinander ab, an deren Phasengrenze sich die Platin-Marker befinden und die in einem Verhältnis von etwa 4:1 stehen.

Bei den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ -Bildung handelt es sich somit im Sinne der von Pelton, Schmalzried und Greskovich (14) gegebenen Definition um Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Art.

Eine quantitative Analyse des  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ -Bildungsmechanismus auf der Basis von EMA-Untersuchungen und Selbstdiffusionsmessungen wird in der nächstfolgenden Arbeit gegeben werden.

#### Anerkennung

Dem Senator für Wirtschaft von Berlin, der Deutschen

Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Schmalzried (Clausthal-Zellerfeld) danken wir für die einem von uns (W.L.) während eines kurzen Studienaufenthaltes am Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie in Göttingen gegebene Einführung in das vorliegende Arbeitsgebiet.

#### Literaturverzeichnis

1. H. SCHMALZRIED, "Festkörperreaktionen," S. 87. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1971).
2. G. YAMAGUCHI UND T. TOKUDA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **40**, 843 (1967).
3. C. CRESKOVICH, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 498 (1970).
4. R. DERIE UND L. A. KUSMAN, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **48**, 381 (1971).
5. R. E. CARTER, *J. Amer. Ceram. Soc.* **44**, 116 (1961).
6. H. SCHMALZRIED, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **42**, 11 (1965).
7. H. SCHMALZRIED UND C. WAGNER, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **31**, 198 (1962).
8. H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **33**, 111 (1962).
9. A. MORKEL UND H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **32**, 76 (1962).
10. H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **28**, 203 (1961).
11. C. WAGNER, *Z. Phys. Chem., Abt. B* **34**, 309 (1936).
12. H. G. SOCKEL UND H. SCHMALZRIED, "Materials Science Research" 3 (Hrsg. W. W. Krieger und H. Palmour), S. 61, Plenum, New York (1966).
13. C. GRESKOVICH UND V. S. STUBICAN, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 909 (1969).
14. A. D. PELTON, H. SCHMALZRIED, UND C. D. GRESKOVICH, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 543 (1972).