

## Die Umsetzung von Amalgamen mit Ammoniak

Von

P. Ettmayer und G. Jangg

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der  
Technischen Hochschule Wien, Österreich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 20. März 1973)

### *The Reaction of Amalgams with Ammonia*

The reactions between ammonia and the amalgams of Mn, U, Ti, Al have been investigated. The reaction products were identified as  $Mn_3HgN$ ,  $UN_{1.5+x}$ ,  $TiN$  and  $AlN$ , resp. Within a wide concentration range of the metals in the amalgam the rate of reaction corresponds to a zero order reaction and is independent of the metal concentration. In the case of Ti- and Al-amalgams the zero order reaction is superimposed by an autocatalytic component. The amalgams of the metals Fe and Cr which have very low solubility in mercury, react so slowly, that the reaction products could neither be isolated nor identified.

Die Reaktionen zwischen Gasen und Amalgamen wurden schon von mehreren Autoren eingehend untersucht. Die amalgambildenden Metalle, sowohl die in Quecksilber löslichen als auch die wenig löslichen, reagieren in Form der Amalgame ähnlich wie die reinen Metalle. Ihre Anwendung bietet gegenüber den elementaren, festen Metallen die Vorteile von Flüssig—Gas-Reaktionen gegenüber Fest—Gas-Reaktionen: keine Deckschichtbildung, rasche Erneuerung der Oberflächen und daher quantitativer und meist sehr rascher Umsatz. Erste Untersuchungen — Umsetzung von Alkali-Amalgamen mit Kohlendioxid — wurden von *Portezza*<sup>1</sup>, später von *Henglein* und *Sontheimer*<sup>2</sup> publiziert. In eingehenderen Untersuchungen verschiedener Amalgam—Gas-Reaktionen haben *Hohn* und Mitarb.<sup>3-5</sup> die umfassenden Möglichkeiten dargestellt, die Amalgam—Gas-Reaktionen für die präparative Chemie bieten: Sauerstoff reagiert zu Oxiden bzw. Peroxiden;  $CO_2$  ergibt Oxalate bzw. Carbonate, mit  $SO_2$  werden Dithionite und mit  $NO$  Nitroside erhalten. Am Beispiel der Amalgam—Sauerstoff-Reaktion wurde von *Jangg*<sup>6</sup> nachgewiesen, daß stets das unter den Versuchsbedingungen stabilste Oxid gebildet wird. Untersuchungen von *Hohn* und Mitarb.<sup>3-5</sup> über die

Umsetzungsgeschwindigkeit ergaben in Übereinstimmung mit den Ansichten von *Schwabe* und *Gebhardt*<sup>7</sup>, daß die Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend von der Amalgamkonzentration unabhängig ist und daß sie außerdem geringe Temperaturabhängigkeit, aber ausgeprägte Druckabhängigkeit zeigt. Aus diesen Ergebnissen zogen *Schwabe* und *Gebhardt* den Schluß, daß die Geschwindigkeit der Amalgam—Gas—Umsetzung von der Geschwindigkeit der Zudiffusion von Gasmolekülen an die Amalgamoberfläche bestimmt wird und damit also von der Gasdichte und der Größe der Grenzfläche abhängt.

Als Ergänzung zu den schon bekannten Amalgam—Gas—Reaktionen wurde in den eigenen Arbeiten die bisher nicht untersuchte Umsetzung mit Ammoniak hinsichtlich des Reaktionsverlaufes und der Reaktionsgeschwindigkeit näher studiert und auch die erhaltenen Reaktionsprodukte chemisch und strukturell erfaßt. Es wurden verschiedene, thermodynamisch für eine Umsetzung geeignet erscheinende Amalgame eingesetzt und, um den ganzen Verlauf der Reaktion erfassen zu können, eine besondere Arbeitsmethode entwickelt.

Thermodynamische Abschätzungen unter Zugrundelegung der bisher bekannten thermodynamischen Daten von Metall—Quecksilber—Verbindungen<sup>8</sup>, der Nitride<sup>9</sup> und der Überlegung, daß der „äquivalente Stickstoff-Partialdruck“ des Ammoniaks entsprechend der Gleichung:

$$RT \ln p_{N_2} = \Delta G_T + RT \ln \frac{x^2}{(1-x)^3} - RT \ln P$$

( $x$  = Molenbruch von Ammoniak im strömenden  $NH_3$ — $H_2$ -Gemisch)

bzw. — für einen Gesamtdruck von 1 atm —

$$RT \ln p_{N_2} = \Delta G_T + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}$$

in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Ammoniak : Wasserstoff und der Temperatur sehr hohe Werte annehmen kann (Abb. 1), ergaben, daß die Amalgame des Mangans und Urans (meßbare Löslichkeit in Quecksilber), des Titans und Aluminiums (geringe Löslichkeit in Quecksilber) und des Eisens und Chroms (extrem geringe Löslichkeit in Quecksilber) sich mit Ammoniak umsetzen sollten. Die Abschätzung des „äquivalenten Stickstoffpartialdruckes“ von Ammoniak steht in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Untersuchungen<sup>10</sup> über das System Mn—N, bei denen durch Einwirkung von Stickstoff—Ammoniak-Gemischen auf Manganamalgam bzw. feinstes, aus Manganamalgam gewonnenes Manganpulver Mangannitride mit sehr hohem Stickstoffgehalt hergestellt werden konnten.

## Versuchsmethodik

In Anlehnung an frühere Arbeiten<sup>5, 6</sup> wurde das Amalgam, um große Oberflächen und rasche Oberflächenerneuerung zu erzielen, in einem bis 350 °C beheizbaren Reaktionsgefäß aus Hartglas von 150 ml Inhalt, gefüllt mit 100 Hartglaskugeln von 7 mm Durchmesser, auf einer Vibrationsmühle geschüttelt und gleichzeitig  $\text{NH}_3$ -Gas übergeleitet. Der Reaktionsablauf konnte durch laufende Analyse des abziehenden Reaktionsgases (Wasserstoff- und Stickstoffgehalt) verfolgt werden. Die Methode geht von der Tatsache aus, daß bei der Umsetzung von Amalgamen mit  $\text{NH}_3$  unter Nitridbildung

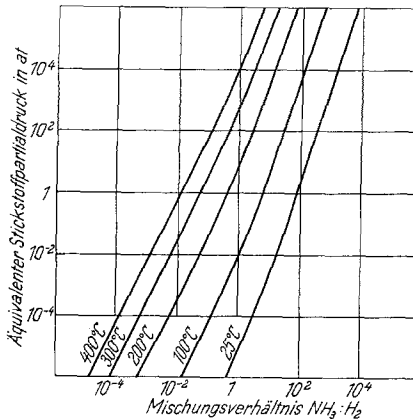


Abb. 1. Äquivalenter Stickstoffpartialdruck von  $\text{NH}_3$ — $\text{H}_2$ -Mischungen bei verschiedenen Temperaturen

je g-Atom Stickstoff 1,5 Mole Wasserstoff freigesetzt werden. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Gas ist notwendig, um die durch eine parallel laufende Ammoniakzersetzung freiwerdende Menge Stickstoff erfassen zu können, wobei man gleichzeitig den Stickstoffgehalt im Bomben- $\text{NH}_3$  berücksichtigen muß.

Die Analyse des aus dem Reaktionsgefäß abgehenden Gases gelang bequem durch eine von Janak<sup>11</sup> angegebenen Methode, nach der das vorher durch Durchleiten durch verd.  $\text{HCl}$  vom  $\text{NH}_3$  befreite  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Gemisch in einer mit Aktivkohle beschickten Trennsäule gaschromatographisch ( $\text{CO}_2$  als Trägergas) getrennt wird. Mit der 150 cm langen Aktivkohlekolonne konnten jeweils kleine Mengen von 3—5 ml des von  $\text{NH}_3$  befreiten Gasgemisches in die beiden Komponenten zerlegt werden.  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  wurden in zwei deutlich voneinander getrennten Peaks erhalten und in einer mit 40proz.  $\text{KOH}$  gefüllten Mikrogasbürette aufgefangen.

Die festen Reaktionsprodukte wurden nach beendeter Umsetzung zusätzlich auf ihre chemische Zusammensetzung hin analysiert. Der Stickstoffgehalt wurde nach Dumas bestimmt; diese Methode ergab in allen Fällen, auch bei Titan- und Aluminiumnitriden, gute Resultate. Die Übereinstimmung der direkt bestimmten Stickstoffgehalte mit denen, die aus der

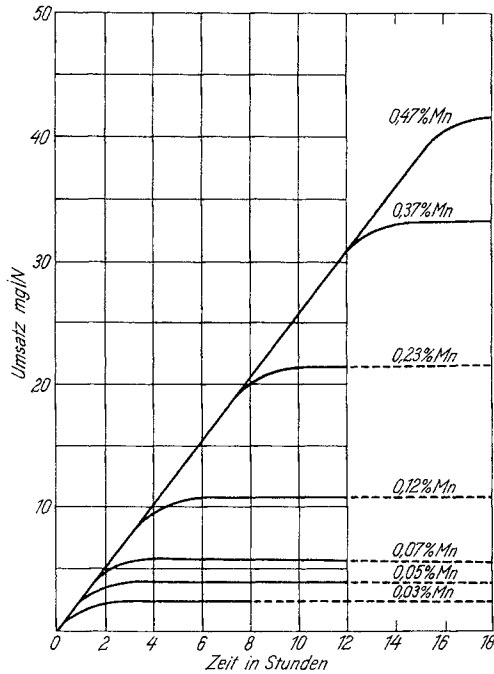


Abb. 2. Von *Mangan*amalgam gebundene Mengen Stickstoff in Abhängigkeit von der Zeit und dem Manganengehalt des Amalgams. Reaktionstemp. 300 °C

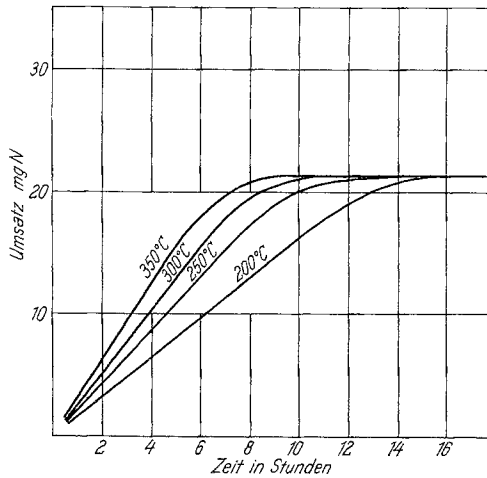


Abb. 3. Abhängigkeit der von *Mangan*amalgam gebundenen Mengen Stickstoff von der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur

freigesetzten Wasserstoffmenge berechnet wurden, war in allen Fällen sehr gut; lediglich bei Aluminiumamalgam wurden bei direkten N-Bestimmungen um etwa 10 Rel% höhere Werte gefunden.

### 1. Umsetzung mit Manganamalgam

Das für die Untersuchungen benötigte Manganamalgam wurde durch Elektrolyse einer neutralen, mit Ammonsulfat gepufferten  $\text{MnSO}_4$ -Lösung

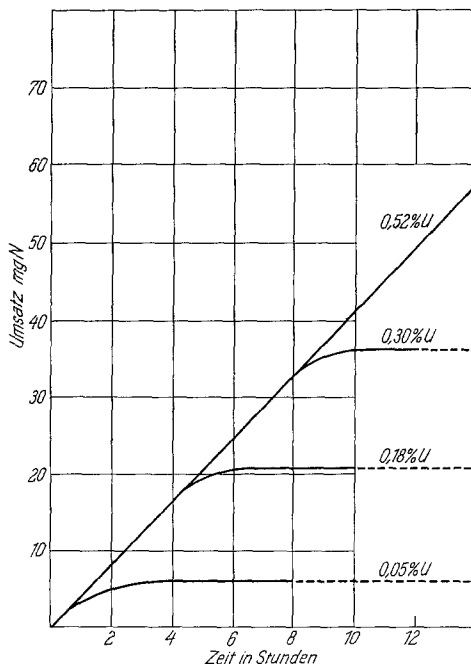


Abb. 4. Von Uranamalgam gebundene Mengen Stickstoff in Abhängigkeit von der Zeit und der Urankonzentration im Amalgam. Reaktionstemp. 300 °C

gegen eine Quecksilberkathode<sup>12</sup> in einer Konzentration von etwa 0,5% Mangan in Quecksilber erhalten. Nach Entfernung von anhaftendem Elektrolyt und Trocknen wurde das Amalgam zur weiteren Reinigung, vor allem zur Entfernung von Oxiden, einer Heißfiltration bei 300 °C unterworfen. Bei 300 °C beträgt die Löslichkeit des Mangans, das bei Zimmertemp. nur zu  $1,7 \cdot 10^{-3}$  Gew% in Hg löslich ist, 0,38 Gew%<sup>13</sup>.

Dieses trockene und sehr saubere Amalgam, dessen Mangangehalt durch Kaltfiltration noch angehoben werden kann, wurde in die Vibrationsgefäße eingesetzt und mit gereinigtem Ammoniak umgesetzt. Versuche mit verschiedenen konz. Amalgam bei verschiedenen Temperaturen ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Umsetzungsgrad von 80–90% Nullter Ordnung ist (Abb. 2). Die Umsetzungsgeschwindigkeit nimmt mit

steigender Temp. langsam zu (Abb. 3). Das Reaktionsprodukt bleibt, wie auch bei anderen Amalgam—Gas-Reaktionen beobachtet<sup>3-7</sup>, bis fast zum vollständigen Verbrauch des Mangans vom Amalgam benetzt; erst gegen Ende der Reaktion schwimmt es als dunkles Pulver aus dem zurückbleibenden Quecksilber auf und kann von diesem durch Abschlämmen und nachfolgendes Abpressen weitgehend getrennt werden. Als Reaktionsprodukt trat in allen Fällen die inzwischen in einer anderen Arbeit<sup>14</sup> näher beschriebene ternäre Phase  $Mn_3(Hg_{0,75}Mn_{0,25})N$  mit Perowskit-Struktur auf. Quecksilberfreie Mangannitride wurden nicht beobachtet. Diese werden lediglich aus quecksilberfreiem Manganpulver erhalten bzw. wenn während der Umsetzung alles Quecksilber restlos vom Amalgam abdestilliert wird<sup>10</sup>.

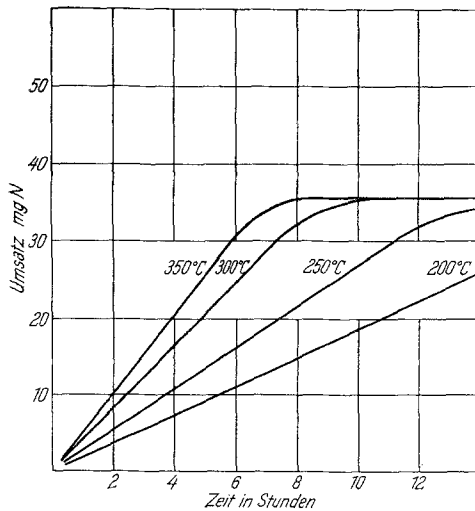


Abb. 5. Abhängigkeit der von Uranamalgam gebundenen Mengen Stickstoff von der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur

## 2. Uranamalgam

Uranamalgam läßt sich bequem durch Umsetzung von Uranspänen mit Quecksilber bei Temperaturen zwischen 450 und 500 °C im Bombenrohr herstellen<sup>15</sup>, wobei sich  $UHg_4$  bildet, das in Quecksilber suspendiert verbleibt. Wie das Manganamalgam läßt sich auch Uranamalgam durch Heißfiltration reinigen (Löslichkeit bei 300 °C 0,6 Gew%<sup>8, 16</sup>) und durch Kaltfiltration anreichern (Löslichkeit bei 20 °C:  $5 \cdot 10^{-3}$  Gew%).

Auch bei Uranamalgam verläuft die Umsetzung nach einem Geschwindigkeitsgesetz Nullter Ordnung und sie ist von der Amalgamkonzentration unabhängig (Abb. 4). Die Temperaturabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit ist etwas größer als beim Manganamalgam (Abb. 5). Das gegen Ende der Reaktion aus dem Amalgam aufschwimmende Reaktionsprodukt ist nach der chemischen Analyse und nach Röntgenstrukturaufnahmen das aus der Literatur bekannte<sup>17</sup>  $UN_{1+x}$  vom  $Mn_2O_3$ -Typ.

## 3. Titanamalgam

Titanamalgam, das eine Suspension von feinem TiHg in Quecksilber darstellt<sup>18, 19</sup>, konnte ebenfalls durch Umsetzung von Titanschwamm mit Quecksilber im Bombenrohr hergestellt werden. Wegen der sehr geringen Löslichkeit des Titans in Quecksilber ( $4 \cdot 10^{-3}$  At% bei 300 °C)<sup>13</sup> war zur restlosen Umwandlung des Titans in TiHg eine Temperatur von 550 °C und eine lange Reaktionszeit (14 Tage) notwendig. Auch eine Reinigung durch Heißfiltration ist nicht möglich.

Die Reaktion von Titanamalgam mit Ammoniak verläuft wesentlich rascher als die von Mangan- bzw. Uranamalgam. Zum Unterschied von

Tabelle 1. Vergleich des gemessenen und errechneten Kurvenverlaufes

Zeit, Min.	gemessen mg N	errechnet
20	5,0	4,82
40	9,3	9,87
60	18,4	16,81
80	24,3	15,8
100	37,2	37,2
120	51,7	51,6
140	68,7	69,9
160	94,5	93,2

diesen bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit während der Reaktion nicht konstant, sondern nimmt mit fortschreitender Reaktionsdauer zu, wobei aber, wie bei Mangan- und Uranamalgam, kein Einfluß der Amalgamkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen ist (Abb. 6). Die zeitliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich bei Titanamalgam durch die Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes Nullter Ordnung mit überlagerter autokatalytischer Komponente deuten:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 + k_2x,$$

wenn unter  $x$  die in Form von TiN gebundene Menge N verstanden wird. Werden für  $k_1$  und  $k_2$  Zahlenwerte eingesetzt, die beste Übereinstimmung ergeben ( $k_1 = 0,192$  mg N/min;  $k_2 = 0,012$  min<sup>-1</sup>), wird tatsächlich der exper. gefundene Verlauf der Umsetzungskurve sehr gut beschrieben (Tab. 1).

Das Reaktionsprodukt verblieb zum Unterschied von den Nitriden des Mangans und Urans auch nach vollständigem Verbrauch des Titans im Amalgam vom Quecksilber benetzt; es ließ sich daher nicht durch Abschlämmen mit wasserfr. Lösungsmitteln vom Quecksilber trennen. Das Reaktionsprodukt ließ sich aber durch Filtration des Amalgams anreichern und schließlich durch Abdestillieren des restlichen Quecksilbers im Hochvak. rein erhalten. Röntgenaufnahmen des zur Erzielung scharfer Interferenzen bei 1200 °C getemperten Produktes ergaben die Linien des TiN<sup>20</sup>. Bei ungetemperten Produkten wurden sehr verwaschene Linien erhalten, die aber ebenfalls dem quecksilberfreien TiN entsprachen. Aus der chemischen

Analyse errechnet sich eine Zusammensetzung entsprechend  $\text{TiN}_{0,92}$  bis  $\text{TiN}_{0,97}$ ; der gegenüber dem erwarteten etwas zu niedrige Stickstoffgehalt ist zweifellos durch Beimengungen an Oxiden, deren Bildung trotz sauberster Arbeitsweise nicht ganz zu vermeiden war, bedingt.

#### 4. Aluminiumamalgam

Aluminiumamalgam läßt sich ebenfalls durch Behandlung von Aluminiumspänen mit Quecksilber im Bombenrohr bei  $550^\circ\text{C}$  herstellen. Alumi-

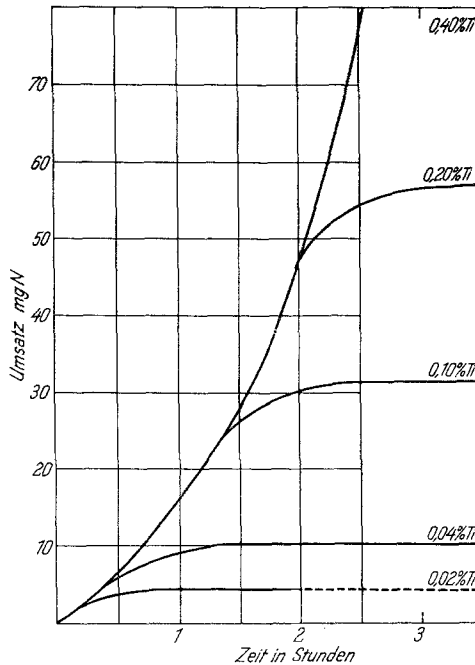


Abb. 6. Von Titanamalgam gebundene Mengen Stickstoff in Abhängigkeit von der Zeit und der Titankonzentration im Amalgam. Reaktionstemp.  $300^\circ\text{C}$

nium bildet keine Quecksilberverbindungen. Im Falle des Aluminiums gelingt die Amalgambildung wegen der stark ansteigenden Löslichkeit des Aluminiums in Quecksilber (bei  $550^\circ\text{C}$  etwa 8,3 Gew%, bei  $20^\circ\text{C}$   $2,3 \cdot 10^{-3}$  Gew%)<sup>4, 21, 22</sup> durch einfaches Lösen in der Wärme. Beim Abkühlen kristallisiert das Aluminium in reiner Form und bleibt im Quecksilber suspendiert.

Wie bei Titanamalgam verläuft die Reaktion von Aluminiumamalgam mit Ammoniak (Abb. 7) nach einem Geschwindigkeitsgesetz Nullter Ordnung mit überlagerter autokatalytischer Komponente. Unter Zugrundelegung der Werte für  $k_1 = 1,62 \text{ mg/min}$  und  $k_2 = 0,045 \text{ min}^{-1}$  ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem errechneten Reaktionsverlauf.

Das Reaktionsprodukt, das nach Beendigung der Reaktion aus dem



Quecksilber aufschwamm, fiel in Form eines lockeren, weißen Pulvers an, das durch Abschlämmen und nachfolgendes Abdestillieren des restlichen Quecksilbers im Hochvak. isoliert werden konnte. Das Produkt reagierte mit Wasser unter  $\text{NH}_3$ -Bildung.

Röntgenographische Analysen des bei  $1200^\circ\text{C}$  getemperten Produktes ergaben das Linienbild von  $\text{AlN}^{20}$ . Chemische Analysen nicht getemperteter Produkte ergaben etwas höhere Stickstoffwerte als für Al-Nitrid zu erwarten gewesen wäre, und zwar ist der Mehrwert um so höher, je niedriger die Her-

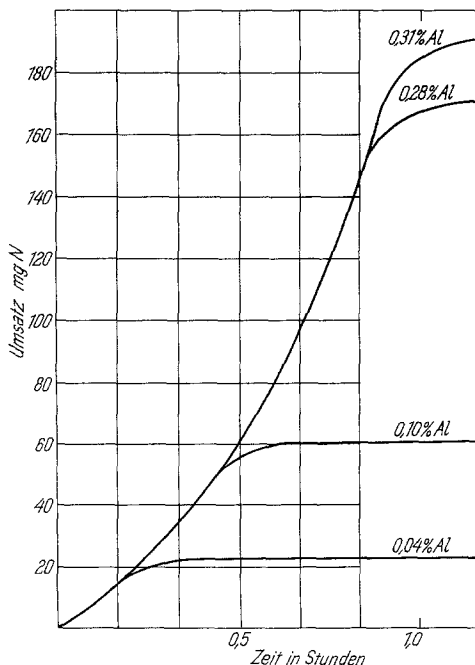


Abb. 7. Von Aluminiumamalgam gebundene Mengen Stickstoff in Abhängigkeit von der Zeit und der Aluminiumkonzentration im Amalgam. Reaktionstemp.  $300^\circ\text{C}$

stellungstemperatur war (bei  $115^\circ\text{C}$   $\text{AlN}_{1,16}$ ; bei  $200^\circ\text{C}$   $\text{AlN}_{1,07}$  und bei  $300^\circ\text{C}$   $\text{AlN}_{1,02}$ ). Der zu hohe Stickstoffwert ist offenbar auf eine Adsorption bzw. auf eine sehr lockere Bindung des Ammoniaks an das sehr großoberflächige  $\text{AlN}$  zurückzuführen. Nach Erhitzen der Reaktionsprodukte in evakuierten, verschlossenen Glasgefäßen auf  $300^\circ\text{C}$  ließ sich jedenfalls reichlich  $\text{NH}_3$  nachweisen.

##### 5. Eisenamalgam

Eisenamalgam, das durch Elektrolyse von Ferrosulfatlösungen an Quecksilberkathoden hergestellt wurde, reagierte, offenbar wegen der sehr geringen Löslichkeit des Eisens in Quecksilber<sup>23</sup>, außerordentlich langsam mit  $\text{NH}_3$ . Die chemische Analyse einer geringen Menge des bei einem Versuche erhaltenen Reaktionsproduktes wies auf eine Zusammensetzung ent-

sprechend  $\text{Fe}_2\text{N}$  hin, das auch in der Literatur beschrieben ist<sup>20</sup>. Ein röntgenographischer Nachweis gelang wegen der geringen Menge an Reaktionsprodukt, das zudem stark mit Glasstaub (während des Schüttelns in der Vibrationsmühle aus den eingesetzten Glaskugeln entstanden) verunreinigt war, nicht. Wird das Quecksilber zuerst weitgehend vom Amalgam abdestilliert, reagiert das verbliebene feine Eisenpulver allerdings sehr rasch mit  $\text{NH}_3$  zu  $\text{Fe}_2\text{N}$ .

### 6. Chromamalgame

Chromamalgame, das durch Elektrolyse von verd. Cr(III)-chlorid-Lösungen an Quecksilberkathoden<sup>24</sup> zugänglich ist, reagiert mit  $\text{NH}_3$  ebenfalls nur außerordentlich langsam. Chrom hat, wie Eisen, nur eine sehr geringe Löslichkeit in Quecksilber<sup>13</sup>.

### Reaktionsverlauf

Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Amalgamkonzentration wurde schon von *Schwabe* und *Gebhardt*<sup>7</sup> sowie von *Hohn* und Mitarb. bei der Umsetzung von  $\text{CO}_2$ <sup>3, 4</sup> bzw. von  $\text{NO}$ <sup>5</sup> mit verschiedenen Amalgamen beobachtet. Die Umsetzungen ließen sich in allen Fällen durch ein Geschwindigkeitsgesetz Nullter Ordnung beschreiben. *Schwabe* und *Gebhardt*<sup>7</sup> zogen aus den verschiedenen exper. Beobachtungen den Schluß, daß allein die Heranführung der Gasmoleküle an die Amalgamoberfläche geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Für diese Annahme spricht weiters die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Amalgam—Gas-Reaktionen mit der Temperatur etwas abfällt, dagegen mit höherem Partialdruck des reagierenden Gases ansteigt.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen früherer Autoren wurden bei den eigenen Experimenten Amalgame von in Quecksilber wenig löslichen Metallen und ein Gas eingesetzt, bei dem nicht die Moleküle, wie bei  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}$ , als ganze reagieren, sondern bei dem erst eine Spaltung der Moleküle einsetzen muß. Aber auch bei diesen Reaktionen entsprach der Reaktionsablauf bei Mangan- und Uranamalgame einer Nullten Ordnung. Der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitender Reaktion bei Titan- und Aluminiumamalgame läßt sich plausibel durch die Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes Nullter Ordnung für die eigentliche Reaktion und die Überlagerung durch eine zusätzliche autokatalytische Wirkung der gebildeten Reaktionsprodukte deuten. Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Amalgamkonzentration auch bei der Umsetzung von heterogenen Amalgamen läßt annehmen, daß auch bei diesen die Gaskonzentration an der Phasengrenzfläche geschwindigkeitsbestimmend ist. Im Falle der Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  nimmt aber die Geschwindigkeit der Reaktion mit steigender Temperatur zu, woraus man den Schluß ziehen kann, daß in diesem Falle die Geschwindigkeit

der vorgelagerten Reaktion, nämlich der Spaltung der Ammoniakmoleküle, die mit steigender Temperatur rascher verläuft, für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmend ist. Dafür spricht auch die autokatalytische Wirkung von TiN bzw. AlN, die, wie jüngste Arbeiten zeigen, die Reaktion  $N_2 + 3 H_2$  zu  $2 NH_3$  zu katalysieren vermögen. Bei den Amalgamen mit wenigstens mäßiger Löslichkeit der amalgambildenden Metalle in Quecksilber bei der Reaktionstemperatur (Mn, U, Ti, Al) scheint die Geschwindigkeit der Nachlösung der Metalle in Quecksilber größer zu sein als die der Spaltung von  $NH_3$ . Bei den Amalgamen der extrem unlöslichen Metalle Fe und Cr ist aber die Nachlösung sehr langsam und es wird auch tatsächlich nur eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit gemessen.

### Literatur

- <sup>1</sup> C. Porlezza und G. Ginori-Conti, Ann. Chim. Appl. **13**, 53 (1928).
- <sup>2</sup> F. A. Henglein und A. Sontheimer, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 181 (1952).
- <sup>3</sup> H. Hohn, E. Fitzer, H. Chizzola und H. Nedwed, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 32 (1954).
- <sup>4</sup> H. Hohn, E. Fitzer und H. Nedwed, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 297 (1953).
- <sup>5</sup> H. Hohn, V. Gutmann und O. Sova, Mh. Chem. **88**, 502 (1957).
- <sup>6</sup> G. Jangg, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 186 (1961).
- <sup>7</sup> K. Schwabe und G. Gebhardt, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 329 (1954).
- <sup>8</sup> G. Jangg und F. Steppan, Z. Metallkde. **56**, 172 (1965).
- <sup>9</sup> O. Kubaschewsky und E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry. London: Pergamon Press. 1956.
- <sup>10</sup> F. Lühl, P. Ettmayer und A. Kutzelnigg, Z. Metallkde. **53**, 715 (1962).
- <sup>11</sup> J. Janak, Collect. czech. chem. comm. **19**, 684 (1954).
- <sup>12</sup> G. Jangg, Metall **19**, 728 (1965).
- <sup>13</sup> G. Jangg und H. Palman, Z. Metallkde. **54**, 364 (1963).
- <sup>14</sup> P. Ettmayer, Mh. Chem. **98**, 1881 (1967).
- <sup>15</sup> G. Jangg, Metall **19**, 442, 717 (1965).
- <sup>16</sup> A. F. Messing und O. C. Dean, USAEC-Rep. ORNTL-2871.
- <sup>17</sup> E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson und R. A. McDonald, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 99 (1948).
- <sup>18</sup> P. Pietrokowsky, J. Metals **200**, 219 (1954).
- <sup>19</sup> G. Jangg, E. Lugscheider und F. Kurka, Z. Metallkde., im Druck.
- <sup>20</sup> H. Hansen, Constitution of binary alloys. New York: McGraw-Hill. 1958.
- <sup>21</sup> W. Klemm und P. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 284 (1940).
- <sup>22</sup> H. A. Liebhaufsky, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1468 (1949).
- <sup>23</sup> A. L. Marshal, L. F. Epstein und F. J. Norton, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3514 (1950).
- <sup>24</sup> G. Jangg und E. Burger, Electrochim. Acta **17**, 1883 (1972).