

Spezifische Wärmen von $\approx \text{FeTe}$ und FeTe_2 von Raumtemperatur bis 900 K

Von

J. Mikler, H. Ipser und K. L. Komarek

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. Mai 1974)

Specific Heats of $\approx \text{FeTe}$ and FeTe_2 from Room Temperature to 900 K

The specific heats of $\approx \text{FeTe}$ and FeTe_2 in the solid state were measured by dynamic calorimetry (*DSC*). The results could be best expressed by a fourth order polynomial. The experimental values, beginning for FeTe_2 at 400 K and for $\approx \text{FeTe}$ at 500 K, showed a marked increase with increasing temperature. Other thermodynamic functions were calculated using data from literature.

Im Rahmen einer thermodynamischen Untersuchung¹ des Systems Eisen—Tellur erwies sich die Kenntnis der spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen als notwendig. Obwohl in diesem System mehrere Phasen auftreten, sind bei Raumtemperatur nur zwei Verbindungen stabil: die tetragonale β -Phase $\text{FeTe}_{0,90}$ und die orthorhombische ε -Phase FeTe_2 ^{2, 3}. Für beide Phasen sind zwar die Wärmekapazitäten bei tiefen Temperaturen bekannt⁴, doch sind die entsprechenden Daten bei höheren Temperaturen nur in geschätzter Form verfügbar⁵. In der vorliegenden Arbeit wird über die Bestimmung der Wärmekapazität der β - und der ε -Phase mit Hilfe der „Differential Scanning“-Kalorimetrie von Raumtemperatur bis 900 K berichtet.

Die Wahl fiel auf Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}_{0,527}\text{Te}_{0,473}$ (β -Phase; tetragonal)² und $\text{Fe}_{0,324}\text{Te}_{0,676}$ (ε -Phase; orthorhombisch)², so daß der Anschluß an die Tieftemperaturmessungen von *Westrum*, *Chou* und *Grönvold*⁴ gegeben ist.

Experimenteller Teil

Proben

Proben der geforderten Zusammensetzung standen aus einer isopiestic Untersuchung des Systems Eisen—Tellur⁶ in Form kompakter

Kristallite zur Verfügung. Als Ausgangsmaterialien zu ihrer Herstellung dienten: Fe-Draht (0,2 mm Durchmesser; 99,90%; Allied Chemical und Dye Corp., USA) und Te-lumps (99,99%; ASARCO, USA).

Kalorimetrie

Aufbau und Wirkungsweise des verwendeten „Differential Scanning“-Kalorimeters (Modell DSC-2 der Fa. Perkin-Elmer) wurden bereits mehrfach beschrieben⁷, so daß hier auf die Wiedergabe von Details verzichtet werden kann.

Bekanntlich erhält man bei der DSC ein Differenzsignal, welches dem Unterschied der Heizleistungen entspricht, die den beiden voneinander thermisch isolierten Kalorimeterzellen zugeführt werden müssen, um die beiden Zellen stets auf gleicher Temperatur zu halten. Unter der Voraussetzung identischer Wärmekapazität, wie auch eines identischen thermischen Widerstandes der beiden Zellen, ist das Differenzsignal der zeitlichen Enthalpieänderung,

$$\frac{dH}{dt} = C_P \cdot \frac{dT}{dt},$$

der in der Probenzelle befindlichen Substanz proportional. Da das Gerät mit linearen Temperaturprogrammen ($dT/dt = \text{konstant}$ für eine gegebene Einstellung) ausgestattet ist, folgt direkte Proportionalität zwischen dem Differenzsignal, gemessen als Ordinatenverschiebung der registrierten Kurven, und der Wärmekapazität der untersuchten Substanz. Somit können unter Heranziehung von Eichstandards Wärmekapazitäten bzw. — bei bekannten Massen — spezifische Wärmen bestimmt werden.

Tatsächlich sind zu diesem Zweck aber drei Messungen erforderlich, da die getroffene Voraussetzung identischer thermophysikalischer Eigenschaften beider Zellen nie vollständig erfüllt ist. Der daraus resultierende Beitrag zum Signal muß in einem Leerversuch bestimmt werden. Proben- und Referenzzelle werden hierzu mit den leeren Probenkapseln (gegebenenfalls mit Deckeln) beschießt und die zugehörige Ordinatenverschiebung gemessen. Im vorliegenden Falle fand die gleiche Kapsel, die sich beim Leerversuch in der Probenzelle befand, auch im Falle des Saphir-Standards (von der Perkin-Elmer Corp. unter der Nummer 219-0136 geliefert) und der Eisentellurid-Proben Verwendung, so daß sich Korrekturen wegen verschiedener Masse an Kapselmaterial erübrigten. Die Wärmekapazität bzw. spezifische Wärme der Probe wurde aus den mit den Ergebnissen des Leerversuchs korrigierten Ordinatenverschiebungen für Probe und Saphir-Standard aus folgender Beziehung berechnet:

$$\frac{C_P(\text{Probe})}{\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \frac{C_P(\text{Saphir})}{\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}} = \frac{D(\text{Probe})}{\text{mm}} \cdot \frac{D(\text{Saphir})}{\text{mm}}$$

Es bedeuten:

$C_P = c_P \cdot m$;	Wärmekapazität,	$[C_P] = \text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$
c_P ;	spezifische Wärme,	$[c_P] = \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
m ;	Masse,	$[m] = \text{g}$
D ;	Ordinatenverschiebung	$[D] = \text{mm}$

Die Werte für die spezifische Wärme des Saphirstandards wurden der Arbeit von Ginnings und Furukawa⁸ entnommen. Für die Umrechnung

auf die Wärmekapazität je Grammatom Legierung, C_{P_m} , wurden folgende Grammformelgewichte verwendet:

$$M(\text{Fe}_{0,527}\text{Te}_{0,473}) = 89,815 \text{ g} \cdot (\text{g-atom})^{-1},$$

$$M(\text{Fe}_{0,324}\text{Te}_{0,676}) = 104,366 \text{ g} \cdot (\text{g-atom})^{-1}.$$

Versuchsbedingungen

Die Heizgeschwindigkeit (heating rate) betrug 20 grad/min^{-1} und der Empfindlichkeitsbereich (range) 5 mcal/s^{-1} . Als Spülgas wurde hochreiner Stickstoff ($\text{O}_2 < 7 \text{ ppm}$) verwendet. In jedem Versuch wurde jeweils ein Temperaturintervall von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erfaßt. Die Basislinie wurde für jedes dieser Intervalle in gesonderten Versuchen optimiert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen wurden für jede Probenzusammensetzung mehrmals (2- bzw. 3mal) wiederholt, doch wurde auf eine Mittelwertbildung verzichtet. Vielmehr wurde jeweils diejenige Meßreihe als repräsentativ angesehen, welche den besten Anschluß an die bereits vorliegenden Tieftemperaturmessungen⁴ ergab. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zusätzlich enthält diese auch Werte aus den schon erwähnten Tieftemperaturmessungen⁴ ($T < 355 \text{ K}$). Die Einbeziehung dieser Werte in die Darstellung der Ergebnisse durch eine geeignete mathematische Funktion sollte einerseits einen stetigen Übergang zwischen den beiden Untersuchungen gewährleisten und andererseits einen in bezug auf beide Arbeiten optimalen Wert für $298,15 \text{ K}$ liefern. Letzterer wäre überdies aus den eigenen Messungen nur durch eine Extrapolation zu erhalten gewesen. Da die berücksichtigten Tieftemperaturmessungen bei etwa gleicher Zahl der Meßpunkte in einem wesentlich kleineren Intervall liegen als die Hochtemperaturmessungen, gehen sie in den C_{P_m} -Wert für $298,15 \text{ K}$ mit stärkerem Gewicht ein; in Übereinstimmung mit der bei der Tieftemperaturkalorimetrie erreichbaren höheren Genauigkeit.

Zunächst wurden die Resultate nach der Methode der kleinsten Quadrate der *Maier-Kelley*-Funktion⁹

$$C_{P_m} = a + bT + cT^{-2} \quad (1)$$

angepaßt und der mittlere Gewichtseinheitsfehler¹⁰ nach Gl. (2) berechnet:

$$m = \left\{ \sum (\tilde{C}_{P_m} - C_{P_m})^2 / (n - q) \right\}^{1/2} \quad (2)$$

Es bedeuten:

\tilde{C}_{P_m} = berechnete Molwärme

C_{P_m} = experimentelle Molwärme

n = Anzahl der Meßpunkte

q = Zahl der Konstanten in der Ausgleichsfunktion

Tabelle 1. *Experimentelle Molwärmen von Eisentelluriden in Abhängigkeit von der Temperatur.*

(Die sich auf $T < 355$ K beziehenden Angaben stellen jene Meergergebnisse von *Westrum, Chou* und *Grønvoold*⁴ dar, welche zusammen mit den hier bestimmten Hochtemperaturwerten zur weiteren Auswertung herangezogen wurden)

T K	C_{P_m} cal K ⁻¹ (g-atom) ⁻¹	T K	C_{P_m} cal K ⁻¹ (g-atom) ⁻¹
	Fe _{0,527} Te _{0,473}		Fe _{0,324} Te _{0,676}
279,49	6,144	271,24	5,747
289,33	6,187	281,38	5,787
299,46	6,225	291,66	5,843
309,83	6,291	302,20	5,887
320,23	6,333	312,84	5,927
330,82	6,376	323,49	5,967
341,65	6,419	334,18	6,020
355	6,479	344,88	6,053
405	6,574	355	6,112
455	6,689	405	6,294
505	6,081	455	6,408
555	6,886	505	6,839
605	7,092	555	7,336
655	7,305	605	7,967
705	7,448	655	8,671
755	7,589	705	9,376
805	7,781	755	10,006
855	8,042	805	10,378
905	8,372		

Tabelle 2. *Mittlerer Gewichtseinheitsfehler als Maß für die Eignung verschiedener Funktionen zur Wiedergabe des Temperaturverhaltens der Molwärmen von Eisentelluridphasen (n = Anzahl der Meßpunkte)*

Verwendeter Ansatz	$m/\text{cal K}^{-1} \text{ g-atom}^{-1}$	ber. nach Gl. (2)
	Fe _{0,527} Te _{0,473} $n = 19$	Fe _{0,324} Te _{0,676} $n = 18$
$C_{P_m} = a + bT + cT^{-2}$	0,080	0,171 (Min.)
$C_{P_m} = a' + b'T + c'T^{-1/2}$	0,059	0,126 (Min.)
$C_{P_m} = a'' + b''T + c''T^2$	0,056	0,128
$C_{P_m} = \sum_{\gamma=0}^4 a_{\gamma} \cdot T^{\gamma}$	0,053	0,026

Es zeigte sich, daß der Wert für die ϵ -Phase (Tab. 2) wesentlich höher ausfiel als für die β -Phase. Deshalb wurden auch noch andere für diesen Zweck empfohlene Funktionen¹¹ getestet. Die Ergebnisse

sind in Tab. 2 zusammengestellt. Von den getesteten Funktionen erwies sich letzten Endes das Polynom 4. Grades

$$C_{P_m} = \sum_{\gamma=0}^4 a_{\gamma} T^{\gamma} \quad (3)$$

am geeignetsten, um die Ergebnisse für die ε -Phase mit hinreichender Genauigkeit wiederzugeben. Die entsprechenden Zahlenwertgleichungen lauten:

$$\begin{aligned} \frac{C_{P_m}(\text{Fe}_{0,527}\text{Te}_{0,473})}{\text{cal K}^{-1}(\text{g-atom})^{-1}} &= -3 \cdot 10^{-4} + 4,41527 \cdot 10^{-2} \left(\frac{T}{\text{K}}\right) - \\ &- 1,105576 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 1,230823 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 - 4,82037 \cdot 10^{-11} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^4 \end{aligned} \quad (3a)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \frac{C_{P_m}(\text{Fe}_{0,324}\text{Te}_{0,676})}{\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (\text{g-atom})^{-1}} &= -4,6112 + 9,3284 \cdot 10^{-2} \left(\frac{T}{\text{K}}\right) - \\ &- 3,065177 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 4,385721 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 - 2,149373 \cdot 10^{-10} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^4. \end{aligned} \quad (3b)$$

Die Koeffizienten sind mit einer Stellenzahl angegeben, die unter Einschluß von zwei Schutzstellen für Rundungszwecke eine Rechengenauigkeit von zwei Dezimalen gewährleistet. Die den Gl. (3a) und (3b) entsprechenden Kurven sind zusammen mit den Meßpunkten in Abb. 1 dargestellt. Zum Vergleich sind auch die von Gl. (1) gelieferten Kurven (strichliert) eingezeichnet. Die Berechnung wurde mit folgenden Werten für die Konstanten in Gl. (1) durchgeführt:

$$\begin{aligned} a &= 4,8649, \quad b = 3,65137 \cdot 10^{-3}, \quad c = 2,72077 \cdot 10^4 \text{ für } \text{Fe}_{0,527}\text{Te}_{0,473} \text{ und} \\ a &= -0,1720, \quad b = 1,27794 \cdot 10^{-2}, \quad c = 1,97058 \cdot 10^5 \text{ für } \text{Fe}_{0,324}\text{Te}_{0,676}. \end{aligned}$$

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß diese Art der Darstellung einen geradlinigeren Verlauf als die Gl. (3a) bzw. (3b) gibt (allerdings bei einem größeren mittleren Gewichtseinheitsfehler), aber im Falle der ε -Phase innerhalb des von den experimentellen Werten erfaßten Temperaturbereichs ein bei $T_{\min} = (2c/b)^{1/2} \approx 313,9 \text{ K}$ gelegenes Minimum aufweist. Für die weiteren Berechnungen wurde daher die Darstellung durch Gl. (3) bevorzugt. Die punktiert eingezeichneten Kurven geben den von *Mills*⁵ auf Grund von Vergleichen mit anderen Telluriden vermuteten Verlauf wieder. Wie Abb. 1 zeigt, bestehen bezüglich des geschätzten und tatsächlich beobachteten Verhaltens erhebliche Differenzen, welche im Falle der ε -Phase besonders stark ausgeprägt sind. Da der Homogenitätsbereich der ε -Phase verhältnismäßig schmal ist und sich mit steigender Temperatur noch weiter

verengt^{2, 3}, könnte der starke Anstieg u. U. auf eine Ausscheidung von Tellur zurückgeführt werden. Gegen diese Annahme spricht jedoch, daß die DSC-Kurven weder beim Eutektikum zwischen ϵ -Phase und Tellur noch bei anderen Temperaturen irgendwelche Hinweise

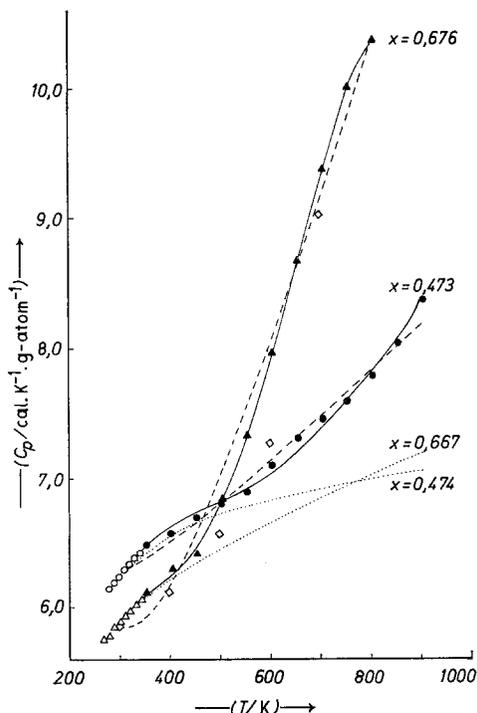


Abb. 1. C_P -Werte von $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ in Abhängigkeit von der absol. Temperatur. Kreise: $x = 0,473$; Dreiecke: $x = 0,676$; offene Symbole beziehen sich auf die Messungen von *Westrum*, *Chou* und *Gronvold*⁴, volle Symbole auf die vorliegende Arbeit; Rhomben: Werte von *Svendsen*¹² für die isotype FeSe_2 -Phase; vollauszogene Kurve: $C_P = \sum a_\gamma \cdot T^\gamma$; strichlierte Kurve: $C_P = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$; punktierte Kurve: Schätzungen von *Mills*⁵

auf Schmelz- bzw. Ausscheidungsvorgänge liefern. Auch die Molwärmen für die β -Phase zeigen ab etwa 500 K einen merklichen Anstieg mit zunehmender Temperatur. Über die Ursachen dieses Verhaltens kann gegenwärtig noch nichts ausgesagt werden.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß *Svendsen*¹² für die isotype Se-Phase¹³ ($\text{Fe}_{0,336}\text{Se}_{0,664}$) eine noch stärkere Temperaturab-

Tabelle 3. Molwärmen und thermodynamische Funktionen von Fe_{0,527}Te_{0,473} (β -Phase) für einige ausgewählte Temperaturen

T K	C_{P_m} cal K ⁻¹ (g-atom) ⁻¹	ΔC_{P_m} cal K ⁻¹ (g-atom) ⁻¹	$(H_T^\theta - H_{298,15}^\theta)$ cal (g-atom) ⁻¹	$(H_T^\theta - H_{298,15}^\theta) / T$ cal K ⁻¹ (g-atom) ⁻¹	$S_T^\theta - S_{298,15}^\theta$ cal K ⁻¹ (g-atom) ⁻¹
298,15	6,22	+ 0,17	0,00	0,000	0,000
300	6,23		11,51	0,038	0,038
350	6,46		329,2	0,941	1,018
400	6,61	(+) 0,00	656,5	1,641	1,891
450	6,71		990,0	2,200	2,677
500	6,81	- 0,34	1328	2,656	3,389
550	6,91		1671	3,038	4,042
600	7,03	- 0,66	2019	3,365	4,649
650	7,19		2374	3,653	5,217
700	7,38	- 0,89	2738	3,912	5,757
750	7,60		3113	4,150	6,273
800	7,84	- 1,20 ^a	3499	4,373	6,771
850	8,07		3897	4,584	7,254
900	8,29	- 1,40 ^a	4306	4,784	7,721

^a Bezogen auf Te(l).

Tabelle 4. Molwärmen und thermodynamische Funktionen von $\text{Fe}_{0,324}\text{Te}_{0,676}$ (s-Phase) für einige ausgewählte Temperaturen

T $\bar{\text{K}}$	$C_{P,m}$ $\text{cal K}^{-1} (\text{g-atom})^{-1}$	$\Delta C_{P,m}$ $\text{cal K}^{-1} (\text{g-atom})^{-1}$	$\frac{H_T^\theta - H_{298,15}^\theta}{\text{cal} (\text{g-atom})^{-1}}$	$\frac{H_T^\theta - H_{298,15}^\theta}{\text{cal K}^{-1} (\text{g-atom})^{-1}} / T$	$\frac{S_T^\theta - S_{298,15}^\theta}{\text{cal K}^{-1} (\text{g-atom})^{-1}}$
298,15	5,88	— 0,20	0,00	0,000	0,000
300	5,89		10,89	0,036	0,037
350	6,07		310,1	0,886	0,959
400	6,23	— 0,40	617,3	1,543	1,779
450	6,45		933,8	2,075	2,524
500	6,79	— 0,38	1264	2,528	3,220
550	7,27		1615	2,937	3,889
600	7,89	+ 0,18	1997	3,323	4,547
650	8,59		2405	3,701	5,206
700	9,32	+ 1,05	2853	4,076	5,869
750	9,95		3336	4,448	6,535
800	10,36	+ 1,33 ^a	3845	4,806	7,192

^a Bezogen auf $\text{Te}_{(l)}$ [1,48 bezogen auf $\text{Te}_{(s)}$].

hängigkeit der Molwärmen gefunden hat. Zum Vergleich wurden einige seiner Werte ebenfalls in die Abb. 1 eingetragen (Rhombensymbole). Trotzdem kann nicht von einem für die Markasitstruktur typischen Verhalten gesprochen werden, da die ebenfalls in dieser Struktur kristallisierende CoTe_2 -Phase¹⁴ einen wesentlich schwächer ausgeprägten Temperaturgang aufweist¹⁵. Ebenso zeigt die in der CdJ_2 -Struktur auftretende NiTe_2 -Phase¹⁶ normales Verhalten¹⁵.

Aus den Gl. (3a) und (3b) wurden in bekannter Weise die Enthalpiefunktion $(H_T^0 - H_{298,15}^0)$ sowie $(H_T - H_{298,15}^0)/T$ und die Entropie in bezug auf ihren Wert bei 298,15 K, $S_T^0 - S_{298,15}^0$, für ausgewählte Werte der Temperatur berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tab. 3 und 4 wiedergegeben. Unter Heranziehung der aus den Tieftemperaturmessungen⁴ bekannten Normaltropien, $S_{298,15}^0$, erhält man daraus die *Gibbssche* Freie Energiefunktion:

$$fef = \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} = \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} - (S_T^0 - S_{298}^0) - S_{298}^0.$$

Gl. (3b) ist für Extrapolationen über das gegebene Temperaturintervall hinaus unbrauchbar, da sie bei etwa 830 K ein Maximum aufweist. In diesem Fall empfiehlt sich die Verwendung von Gl. (1). Z. B. ergibt diese unter Verwendung der vorerwähnten Konstanten für 922 K, den Zersetzungspunkt der ε -Phase³, $11,84 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (\text{g-atom})^{-1}$. Das beobachtete Temperaturverhalten hat auch merkliche Abweichungen von der *Neumann-Kopp*schen Regel zur Folge. Dies zeigen die in den Tab. 3 und 4 ebenfalls aufgeführten ΔC_P -Werte [$\Delta C_P = C_P(\text{Fe}_{1-x}\text{Te}_x) - (1-x) \cdot C_P(\text{Fe}) - x \cdot C_P(\text{Te})$]. Die für die Berechnung benötigten Molwärmen von Eisen und Tellur wurden dem Tabellenwerk von *Hultgren et al.*¹⁷ entnommen.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen unter Forschungsvorhaben Nr. 1322 gedankt.

Literatur

- ¹ *H. Ipser* und *K. L. Komarek*, Veröffentl. in Vorbereitung.
- ² *F. Grönvold*, *H. Haraldsen* und *J. Vihovde*, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1927 (1954).
- ³ *H. Ipser*, *K. L. Komarek* und *H. Mikler*, Veröffentl. in Vorbereitung.
- ⁴ *E. F. Westrum, Jr.*, *C. Chou* und *F. Grönvold*, *J. Chem. Phys.* **30**, 761 (1959).
- ⁵ *K. C. Mills*, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides, and Tellurides*. London: Butterworths. 1974.
- ⁶ *H. Ipser*, Dissertation, Univ. Wien, 1974.

- ⁷ E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin und N. Brenner, *Analyt. Chem.* **36**, 1233 (1964); M. J. O'Neill, *Analyt. Chem.* **38**, 1331 (1966); M. J. O'Neill und R. L. Fyans, Design of Differential Scanning Calorimeters and the Performance of a New System (Perkin-Elmer Corp., Hrsg.), Paper presented at the Eastern Analytical Symposium, New York. New York: 1971.
- ⁸ D. C. Ginnings und G. T. Furukawa, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 522 (1953).
- ⁹ C. G. Maier und K. K. Kelley, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 3243 (1932).
- ¹⁰ E. Hardtwig, Fehler- und Ausgleichsrechnung (B. I. Hochschultaschenbuch 262/262a), S. 46, 133. Mannheim-Wien-Zürich: Bibliographisches Institut. 1968.
- ¹¹ O. Kubaschewski, E. Ll. Evans und C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 4. Aufl., S. 15. Oxford-London-Edinburg-New York-Toronto-Sydney-Paris-Braunschweig: Pergamon Press. 1967.
- ¹² S. R. Svendsen, *Acta Chem. Scand.* **26**, 3834 (1972).
- ¹³ S. Tengnèr, *Z. anorg. allgem. Chem.* **239**, 126 (1938).
- ¹⁴ J. Haraldsen, F. Grønvold und T. Hurlen, *Z. anorg. allgem. Chem.* **283**, 143 (1956).
- ¹⁵ K. C. Mills, Third International Conference on Chemical Thermodynamics jointly with the Symposium on Physico-chemical Techniques at High Temperatures, Baden (Austria), September 1973, Vol. VI, S. 158.
- ¹⁶ S. Furuseth, K. Selte und A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **19**, 257 (1965).
- ¹⁷ R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley und D. D. Wagman, Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Metals Park, Ohio (USA): American Society for Metals. 1973.

*Prof. Dr. Kurt L. Komarek
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich*