

## Die Schmelzdiagramme der Systeme $\text{CsN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ und $\text{KN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ \*

Von

**Herwig G. Winkler, Hagen T. Spath und Karl Torkar**

Aus dem Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
der Technischen Hochschule Graz, Österreich

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Dezember 1974)

*Phase Diagrams of the Systems  $\text{CsN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  and  $\text{KN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$*

The phase diagrams of the systems  $\text{CsN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  and  $\text{KN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  have been obtained employing the microscopic technique of *L. Kofler* and *A. Kofler*. Within the system  $\text{CsN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  three eutectics at 148 °C, 142 °C, and 210 °C were found. Besides  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ , melting incongruently in the interval 153 °C to 170 °C, there exist two further compounds of the most probable composition  $\text{Cs}_3\text{Zn}_2(\text{N}_3)_7$  and  $\text{CsZn}_2(\text{N}_3)_5$ , melting congruently at 170 °C and 210 °C, resp. In the system  $\text{KN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  there exist two eutectics at 203 °C and 172 °C and two compounds, one of them, i.e.  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ , melting congruently at 206 °C, the other one, with composition  $\text{KZn}_3(\text{N}_3)_7$  or  $\text{KZn}_4(\text{N}_3)_9$ , melting incongruently at 210 °C.

### 1. Einleitung

Die komplexen anorganischen Azide  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  und  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  sind im festen Zustand und als Schmelze thermisch stabil. Die thermische Zersetzung dieser Verbindungen setzt mit meßbarer Geschwindigkeit bei Temperaturen ein, die etwa 100° über ihren Schmelzpunkten liegen, wobei als Zerfallsprodukte  $\text{N}_2$  und in der Schmelze suspendiertes Zinknitrid ( $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ) neben wenig metallischem Zn anfallen. Die Alkali-azidkomponente bleibt bei nicht zu hohen Temperaturen unzersetzt und wird gegen Ende des Zersetzungs Vorganges in kristalliner Form aus der Schmelze ausgeschieden. Die Kinetik der thermischen Zersetzung dieser komplexen Azide muß daher im Rahmen eines Mehrphasensystems (fest/flüssig/gasförmig) interpretiert werden<sup>1</sup>, wobei die

\* Herrn Professor Dr. *Heribert Grubitsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

Kenntnis der Schmelzdiagramme  $\text{CsN}_3/\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  und  $\text{KN}_3/\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  Voraussetzung ist. In diesem Zusammenhang wurden die vollständigen Zustandsdiagramme  $\text{CsN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{KN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  ermittelt, in welchen  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  und  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  als Verbindungen aufscheinen.

## 2. Darstellung

$\text{CsN}_3$ ,  $\text{KN}_3$

Eine wäßr. Lösung von p. A.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{KOH}$  wird mit gasförmigem  $\text{HN}_3$  bis zur schwach sauren Reaktion umgesetzt. Nach langsamem Einengen der Lösung über  $\text{P}_2\text{O}_5$  fallen Kristalle von  $\text{CsN}_3$  bzw.  $\text{KN}_3$  aus, die aus heißer, schwach  $\text{HN}_3$ -saurer Lösung umkristallisiert und im Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet werden.

$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ ,  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$

Gut ausgebildete, farblose und durchsichtige Kristalle der komplexen Azide fallen nach Zusatz einer schwach  $\text{HN}_3$ -sauren  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ -Lösung zu Lösungen von  $\text{CsN}_3$  bzw.  $\text{KN}_3$  an. Der Erfolg der Methode ist an bestimmte Mischungsverhältnisse der Komponenten und einen definierten pH-Wert (etwa  $\text{pH} = 5$ ) gebunden<sup>2, 3</sup>. Die Kristalle werden im Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und aufbewahrt.  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  ist merklich hygroskopisch.

$\text{Zn}(\text{N}_3)_2$

In eine Suspension von  $\text{ZnCO}_3$  wird gasförmiges  $\text{HN}_3$  bis zum pH-Wert von etwa 5 eingeleitet. Bei geeignet gewählter Konzentration fallen aus der klaren Lösung nach einigen Stunden Kristalle von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aus. Das Hydrat-Wasser wird über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vak. nicht quantitativ abgegeben. Das entstandene Gemenge von reinem und basischem Zinkazid wird daher in  $\text{HN}_3$ -gesätt. absol. Äther suspendiert und kann durch mehrträgliches Rühren unter Rückfluß fast quantitativ in  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  übergeführt werden<sup>4</sup>.

Alle Präparate wurden röntgenographisch und analytisch auf ihre Reinheit geprüft. Im Falle des  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  wurde ein geringes  $\text{N}_3^-$ -Defizit von 1–2% festgestellt. Für  $\text{CsN}_3$ ,  $\text{KN}_3$  und  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  wurden definierte Schmelzpunkte ermittelt (326 °C, 345 °C bzw. 206 °C).

## 3. Arbeitstechnik

Die Aufstellung der Schmelzdiagramme erfolgte nach einer von *L. Kofler* und *A. Kofler* entwickelten Methode<sup>5–7</sup>. Diese Arbeitstechnik konnte für die vorliegenden Systeme mit Erfolg angewandt werden, da im interessierenden Temperaturbereich noch keine merkliche Zersetzung der Substanzen eintritt und die zwischen Objektträger und Deckglas befindliche Schmelze gegen atmosphärische Einflüsse ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) gut isoliert ist. Es wurde in zwei Schritten vorgegangen. Zunächst wurde aus Kontaktpräparaten zwischen  $\text{MeN}_3$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{MeN}_3$  und  $\text{Me}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  sowie  $\text{Me}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  ( $\text{Me} = \text{Cs}, \text{K}$ ) der grundsätzliche Typ der Schmelzdiagramme ermittelt. Aus Kontaktpräparaten können unmittelbar die Existenz von Eutektika, peritektischen Reaktionen und Verbindungsbildungen erkannt und die diesen Phänomenen zugeordneten Temperaturen bzw. Temperaturintervalle ermittelt werden.

Im zweiten Schritt wurden definierte Mischungen der Komponenten hergestellt, zwischen Deckglas und Objektträger aufgeschmolzen und langsam abgekühlt. Anschließend wurden die Proben nochmals aufgeheizt und ihr Verhalten (Verschwinden oder Auskristallisieren einer neuen festen Phase u. dgl.) im polarisierten Licht beobachtet. Auf diese Weise wurden die Gleichgewichtskurven der Schmelzdiagramme punktweise ermittelt, wobei jeder Punkt den Mittelwert aus 6 Messungen darstellt.

Ergänzende Informationen wurden aus *DTA*-Messungen und röntgenographischen Untersuchungen erhalten.

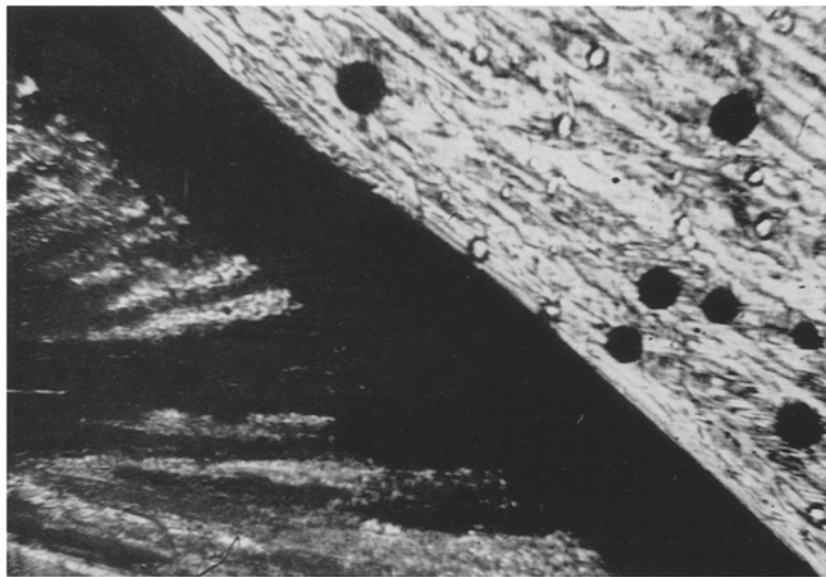


Abb. 1. Kontaktpräparat zwischen  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  (rechts oben) und  $\text{CsN}_3$  (links unten) im polarisierten Licht. Eutektisches Schmelzen bei  $148^\circ\text{C}$  (schwarzer Streifen) und Keimbildung einer neuen festen Phase ( $X_2$ ) im Bereich des  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  als Folge der peritektischen Reaktion bei  $153^\circ\text{C}$

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Das Schmelzdiagramm $\text{CsN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$

Aus Kontaktpräparaten zwischen  $\text{CsN}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  wurden folgende Informationen erhalten: Bei  $148^\circ\text{C}$  tritt ein Eutektikum auf, bei  $152^\circ\text{C}$  wandelt sich das tetragonale  $\text{CsN}_3$  in die kubische Modifikation um<sup>8</sup> (im polarisierten Licht gut zu beobachten) und schließlich findet bei  $153^\circ\text{C}$  inkongruentes Schmelzen von  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  ( $X_1$ ) statt. Der Keimbildungs- und Kristallisationsprozeß der bei der peritektischen Reaktion ausfallenden Verbindung  $X_2$  ist in den Abb. 1 und 2 festgehalten. Vollständiges Auflösen der Kristallart  $X_2$  in der Schmelze

ist bei 170 °C erreicht. Aus Kontaktpräparaten zwischen  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  konnten zwei weitere Eutektika, bei 142 bzw. 210 °C, ermittelt werden, wobei letzteres weniger gut ausgeprägt ist. Dieser Befund läßt auf eine dritte Verbindung  $X_3$  innerhalb des Zustandsdiagrammes  $\text{CsN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  schließen.

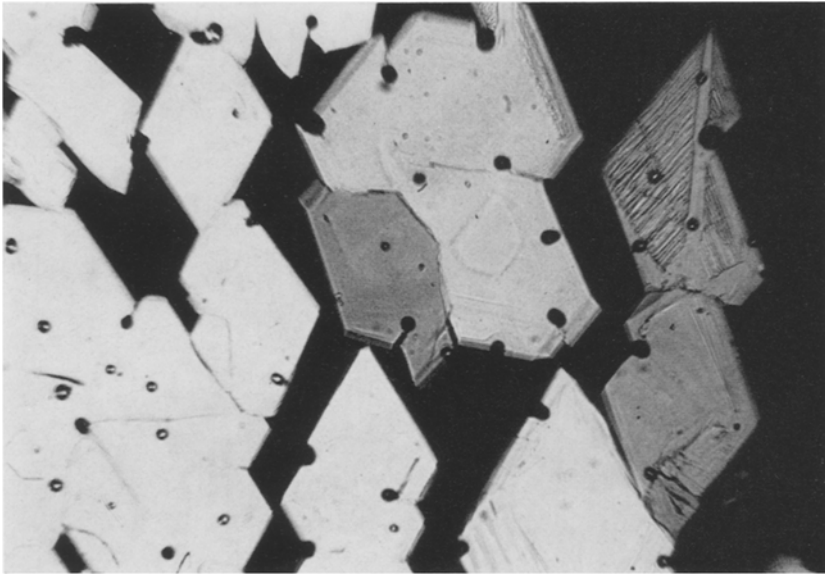


Abb. 2. Kristalle der festen Phase  $X_2$  nach Abschluß der peritektischen Reaktion  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4 \rightarrow X_2 + \text{Schmelze}$  bei 153 °C

Tabelle 1. *Mischungen zwischen  $\text{CsN}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen im  $T(x)$ -Diagramm (Abb. 3)*

Mol% $\text{CsN}_3$	Mol% $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$	Auflösen der letzten Krist. in der Schmelze (°C)
89,00	11,00	300
73,60	26,40	260
58,90	41,10	220
41,40	58,60	166
40,40	59,60	163
36,10	63,90	156
34,00	66,00	155
28,60	71,40	157
100,00	—	Schmelzpunkt 326 °C
—	100,00	inkongr. Schmelzen 153—170 °C

Der Verlauf der Gleichgewichtskurven im  $T(x)$ -Diagramm wurde durch Verfolgung des Schmelzvorganges der in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßten Mischungen zwischen  $\text{CsN}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  bzw.  $\text{CsN}_3$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  erhalten.

Tabelle 2. Mischungen zwischen  $\text{CsN}_3$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen im  $T(x)$ -Diagramm (Abb. 3)

Mol% $\text{CsN}_3$	Mol% $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$	Erstes Auftreten von Schmelze (°C)	Auflösen der letzten Krist. in der Schmelze (°C)
100	—	—	Schmp. 326 °C
91,00	9,00	148	300
82,73	17,26	148	260
77,30	22,69	148	220
72,92	27,07	148	166
72,81	27,18	148	163
71,96	28,03	148	156
70,61	29,38	148	157
66,66	33,33	—	inkongr. 153—170 °C
62,13	37,86	153	170
61,81	38,18	153	171
56,08	43,91	142	150
56,31	43,69	142	146
54,21	45,78	142	142
52,30	47,69	142	151
51,17	48,82	142	166
71,56	28,43	148	155
50,24	49,76	142	170
48,76	51,25	142	174
45,26	54,73	142	177
41,78	58,22	142	192
41,68	58,31	142	191
40,00	60,00	142	205
38,13	61,87	142	205
33,29	66,70	210	210
33,27	66,73	210	210
30,45	69,54	210	210
24,98	75,02	210	242
21,50	78,50	210	260
13,63	86,37	210	285
26,63	73,37	210	230

Das resultierende Schmelzdiagramm  $\text{CsN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  ist in Abb. 3 wiedergegeben. Nicht absolut gesicherte Bereiche des Zustandsdiagrammes sind strichliert gezeichnet. Neben der inkongruent schmelzenden Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  existieren zwei weitere, kongruent schmelzende Verbindungen der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{Cs}_3\text{Zn}_2(\text{N}_3)_7$

( $X_2$ ) und  $\text{CsZn}_2(\text{N}_3)_5$  ( $X_3$ ). Die Verbindungen  $X_1$  und  $X_2$  wurden auch röntgenographisch charakterisiert; für  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  liegt eine Strukturanalyse vor<sup>9</sup>.

Das peritektische Schmelzen von  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  konnte auch aus DTA-Experimenten verifiziert werden. Als Vergleichssubstanz diente  $\text{KNO}_3$  mit einer endothermen Phasenumwandlung bei 128 °C. Die

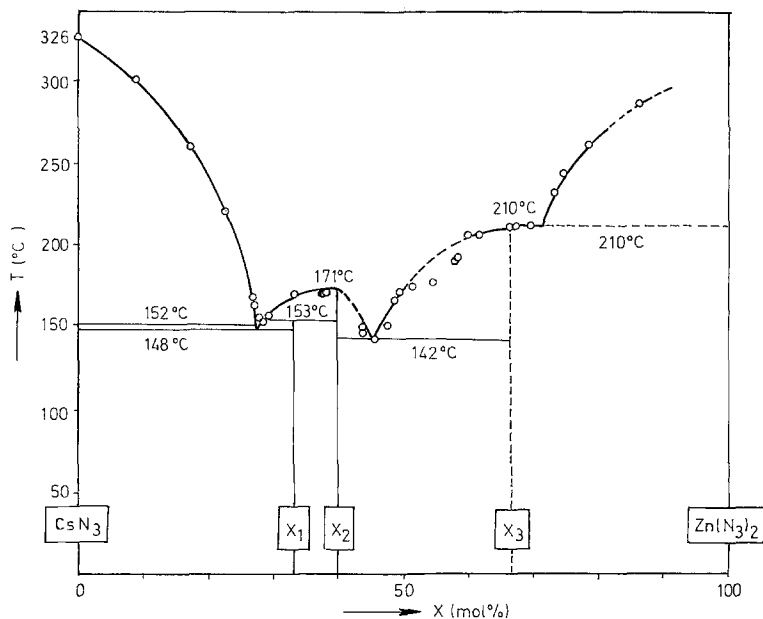


Abb. 3. Schmelzdiagramm  $\text{CsN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  bei  $p = 1$  atm

$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ -Komponente zeigt zwei Piks zwischen 153 und 170 °C, wobei der erste Pik der endothermen peritektischen Reaktion, der zweite der endothermen Auflösung der Kristalle  $X_2$  in der Schmelze zuzuordnen ist (Abb. 4a).

#### 4.2. Das Schmelzdiagramm $\text{KN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$

Zum Unterschied von  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  schmilzt  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  ( $Y_1$ ) kongruent bei 206 °C. Kontaktpräparate zwischen  $\text{KN}_3$  und  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  zeigen ein Eutektikum bei 203 °C (Abb. 5), während Kontaktpräparate zwischen  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  ein weiteres Eutektikum bei 172 °C erkennen lassen. Hält man ein solches Kontaktpräparat längere Zeit auf der eutektischen Temperatur, so bildet sich auf der Seite des  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  eine neue Verbindung ( $Y_2$ ) aus, die bei 186 °C schmilzt und

nach anschließendem Abkühlen in Form gut ausgebildeter Kristalle wieder aus der Schmelze ausfällt (Abb. 6). Die Verbindung  $Y_2$  tritt im Bereich zwischen etwa 50 Mol% und 75 Mol%  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  auf. Werden Mischungen in diesem Konzentrationsbereich aufgeheizt, scheiden sich nach dem Auflösen der Kristalle  $Y_2$  gut ausgebildete, oktaedri-

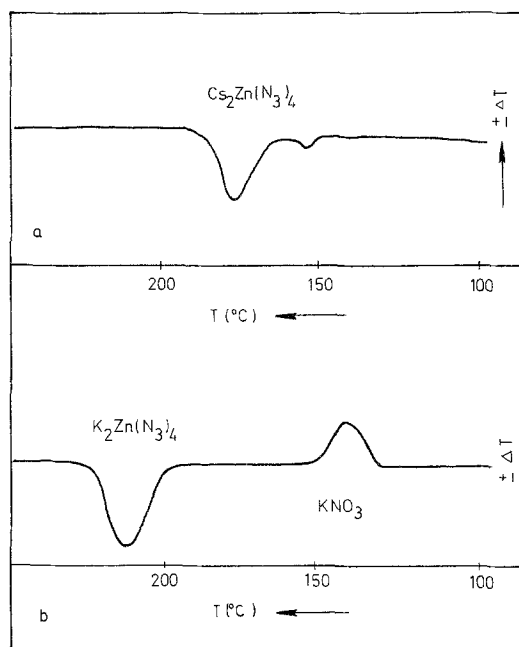


Abb. 4. *a* DTA-Signale der endothermen peritektischen Reaktion (1. Pik) und des endothermen Auflörens der Kristallart  $X_2$  (2. Pik) beim Aufheizen von  $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ . *b* DTA-Signal der endothermen Umwandlung von  $\text{KN}_3$  (Bezugssubstanz) bei 128 °C und des endothermen, kongruenten Schmelzens von  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  bei 206 °C

sche  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ -Kristalle aus der Schmelze aus (Abb. 7), die sich mit zunehmender Temperatur schließlich vollständig in der Schmelze lösen. Entsprechend können bei Abkühlen einer Mischung mit über 50 Mol%  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  drei Kristallisationsphasen beobachtet werden: zunächst die Kristallisation von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ , dann die Ausscheidung der Verbindung  $Y_2$  und schließlich das Erstarren der Restschmelze bei der eutektischen Temperatur. Diese Befunde deuten darauf hin, daß es sich bei  $Y_2$  um eine bei 186 °C inkongruent schmelzende Verbindung der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{KZn}_3(\text{N}_3)_7$  oder  $\text{KZn}_4(\text{N}_3)_9$  handelt.

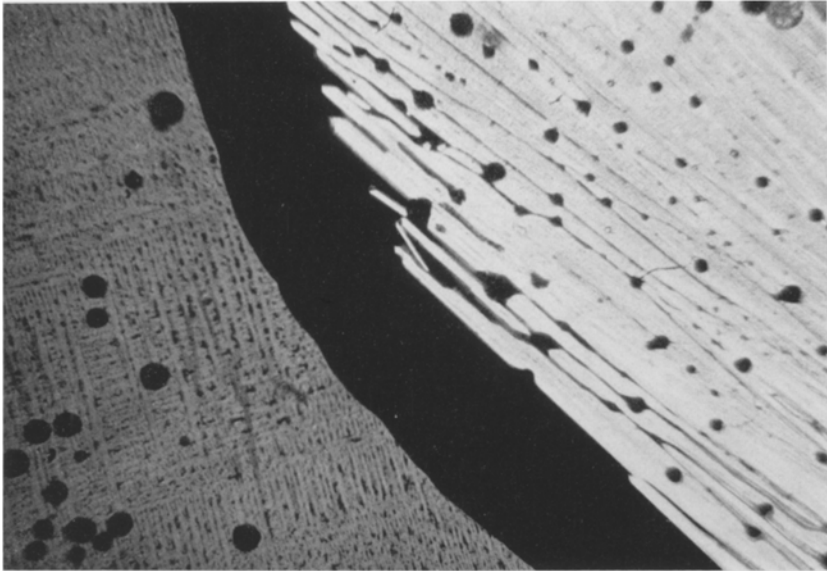


Abb. 5. Kontaktpräparat zwischen  $K_2Zn(N_3)_4$  (rechts oben) und  $KN_3$  (links unten) im polarisierten Licht. Eutektisches Schmelzen bei  $203\text{ }^\circ\text{C}$

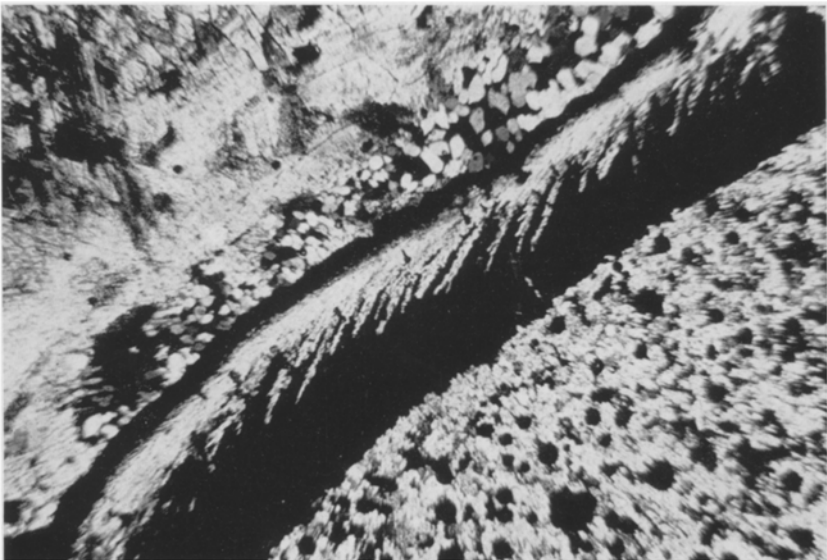


Abb. 6. Kontaktpräparat zwischen  $K_2Zn(N_3)_4$  (links oben) und  $Zn(N_3)_2$  (rechts unten). Eutektikum bei  $172\text{ }^\circ\text{C}$  (schwarzer Streifen) und Auskristallisieren der Verbindung  $Y_2$  bei Abkühlung unter  $186\text{ }^\circ\text{C}$  (heller Streifen im Eutektikum)



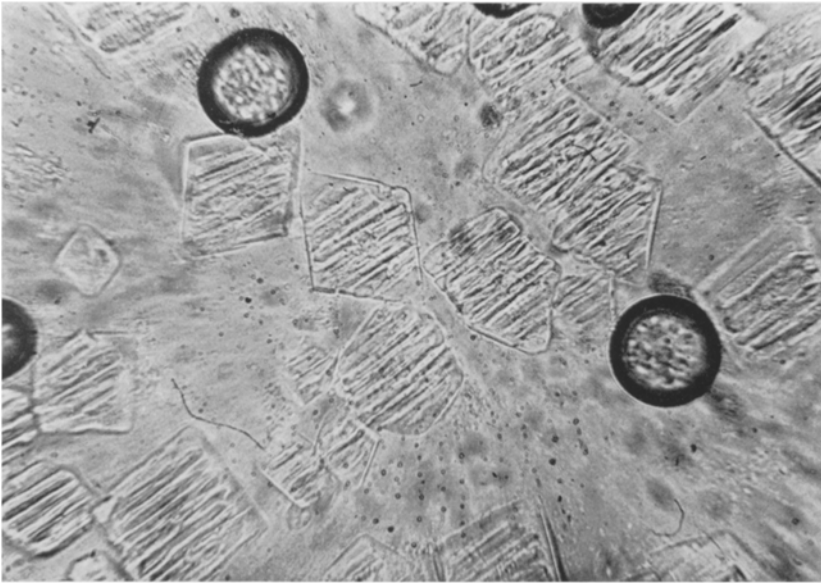


Abb. 7. Auskristallisieren von oktaedrischen  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ -Kristallen beim Abkühlen einer  $\text{KN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ -Schmelze mit über 50 Mol%  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$

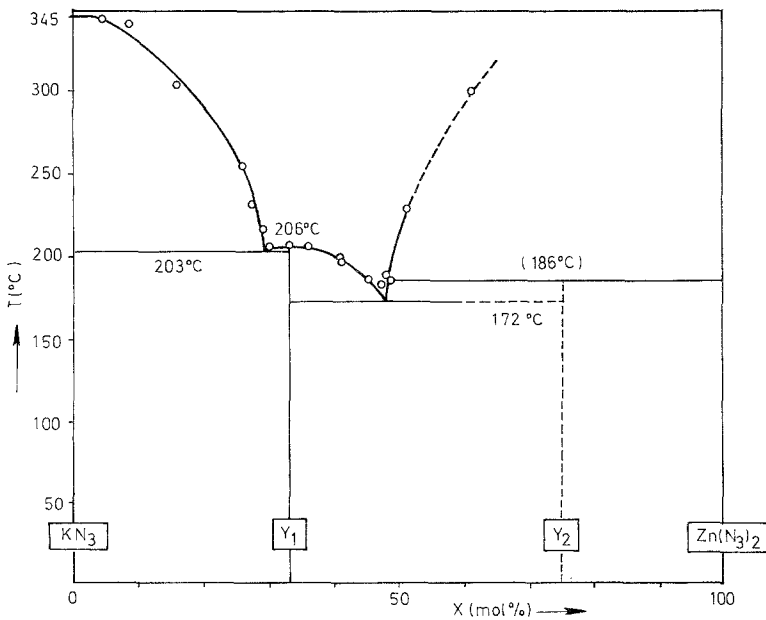


Abb. 8. Schmelzdiagramm  $\text{KN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  bei  $p = 1$  atm

Tabelle 3. *Mischungen zwischen  $\text{KN}_3$  und  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen im  $T(x)$ -Diagramm (Abb. 8)*

Mol% $\text{KN}_3$	Mol% $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$		Auflösen der letzten Krist. in der Schmelze (°C)
100,00	—	Schmp. 345 °C	—
94,87	5,13		344
89,81	10,19		340
76,75	23,25		304
45,47	54,53		255
31,46	68,54		232
22,32	77,68		215
14,71	85,29		205
—	100,00	Schmp. 206 °C	—

Tabelle 4. *Mischungen zwischen  $\text{KN}_3$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen im  $T(x)$ -Diagramm (Abb. 8)*

Mol% $\text{KN}_3$	Mol% $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$	Erstes Auftreten von Schmelze (°C)		Auflösen der letzten Krist. in der Schmelze (°C)
100	—	—	Schmp. 345 °C	—
95,34	4,66	203		344
91,54	8,46	203		340
84,13	15,87	203		304
73,92	26,08	203		255
72,54	27,46	203		232
71,12	28,88	203		215
70,08	29,92	203		205
66,66	33,33	—	Schmp. 206 °C	—
63,77	36,23	172		205
58,84	41,16	172		197
58,32	41,68	172		194
54,73	45,27	172		187
52,57	47,43	172		182
51,73	48,27	172		186
51,52	48,48	172		185
48,95	51,05	172		186
48,77	51,23	172		228
38,88	61,12	172		300

Der Verlauf der Gleichgewichtskurven im  $T(x)$ -Diagramm wurde durch Verfolgung des Schmelzvorganges der in den Tab. 3 und 4 zusammengefaßten Mischungen zwischen  $\text{KN}_3$  und  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  bzw.  $\text{KN}_3$  und  $(\text{ZnN}_3)_2$  erhalten.

Das Schmelzdiagramm  $\text{KN}_3/(\text{ZnN}_3)_2$  ist in Abb. 8 dargestellt. Nicht absolut gesicherte Bereiche sind strichliert gezeichnet.

Ergänzend sei bemerkt, daß, wie erwartet, das kongruente Schmelzen von  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$  durch einen endothermen *DTA*-Pik charakterisiert ist (Abb. 4b). Für  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  liegt eine Strukturanalyse vor<sup>10</sup>.

### 5. Diskussion

Die Schmelzdiagramme zwischen  $\text{CsN}_3$  bzw.  $\text{KN}_3$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  weisen Ähnlichkeiten mit den Schaubildern der entsprechenden Halogenide, also  $\text{CsCl}/\text{ZnCl}_2$  und  $\text{KCl}/\text{ZnCl}_2$ , auf<sup>11</sup>. Die in den Schmelzdiagrammen der Azide auftretenden Zwischenverbindungen haben in ihrer Summenformel stöchiometrische Koeffizienten von 4, 5, 7 oder 9 für die  $(\text{N}_3^-)$ -Ionen. Diese stöchiometrischen Koeffizienten treten auch bevorzugt in Schmelzdiagrammen vom Typ  $\text{CsCl}(\text{KCl})/\text{Me}(\text{II})\text{Cl}_2$  auf. Besonders starke Ähnlichkeit hat das  $\text{KN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ -Diagramm mit den Schmelzdiagrammen von  $\text{KCl}/\text{MnCl}_2$ ,  $\text{KBr}/\text{CdBr}_2$  und  $\text{KCl}/\text{PbCl}_2$ <sup>11</sup>. Im Vergleich zum System  $\text{CsN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  liegen die Eutektika im Diagramm  $\text{KN}_3/\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  bei höheren  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ -Gehalten, die Soliduskurven sind nach rechts verschoben. Dies hat gewisse Unterschiede im Verlauf der thermischen Zersetzung der beiden komplexen Azide zur Folge, worüber in einer späteren Arbeit berichtet wird<sup>1</sup>.

### Literatur

- <sup>1</sup> *H. T. Spath, H. G. Winkler, K. D. Handel und K. Torkar*, Mh. Chem., in Vorbereitung.
- <sup>2</sup> *H. Krischner und H. P. Fritzer*, Z. anorg. allg. Chem. **376**, 162 (1970).
- <sup>3</sup> *H. Krischner, H. P. Fritzer, W. Dobramysl und A. Brunner*, Z. Krist. **135**, 459 (1972).
- <sup>4</sup> *L. Wöhler und F. Martin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 592 (1917).
- <sup>5</sup> *L. Kofler und A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.
- <sup>6</sup> *A. Martinek*, Glas-Instrum.-Techn. **1967**, 229, 233; Chem. Abstr. **68**, 72820u (1968).
- <sup>7</sup> *A. Martinek*, l. c., 356.
- <sup>8</sup> *J. A. Jöbstl, H. J. Müller und S. Dix*, Proc. 13th Basic Res. Lab. Conf. and Symp., Fort Belvoir, Va., 5 (1964).
- <sup>9</sup> *G. F. Platzer und H. Krischner*, Z. Krist., im Druck.
- <sup>10</sup> *A. C. Brunner und H. Krischner*, Z. Krist., im Druck.
- <sup>11</sup> *E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie*, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1964), Supplement 1969.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. K. Torkar*  
*Institut für Physikalische und*  
*Theoretische Chemie*  
*Technische Hochschule in Graz*  
*Rechbauerstraße 12*  
*A-8010 Graz*  
*Österreich*