

## Die Bildungswärmen von $\text{MnSi}_{1,73}$ , $\text{MnSi}$ , $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ und $\text{Mn}_3\text{Si}$

(Dampfdruckmessungen)

Von

**Hans Nowotny und Josef Tomiska**

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

und

**László Erdélyi und Adolf Neckel**

Institut für Technische Elektrochemie, Technische Universität Wien,  
Österreich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juni 1976)

### *Heats of Formation of $\text{MnSi}_{1,73}$ , $\text{MnSi}$ , $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ and $\text{Mn}_3\text{Si}$ Vapor Pressure Measurements*

By means of vapor pressure measurements using the *Torker* method (Torsion-*Knudsen* Effusion Recoil) as well as the *Knudsen* transpiration technique in connection with a mass spectrometer, the heats of formation of the following compounds were found to be  $-6.5 \pm 0.7$  kcal/g atom ( $\text{Mn}_{0,366}\text{Si}_{0,634}$ ),  $-7.8 \pm 0.6$  kcal/g atom ( $\text{Mn}_{0,50}\text{Si}_{0,50}$ ),  $-7.3 \pm 0.6$  kcal/g atom ( $\text{Mn}_{0,625}\text{Si}_{0,375}$ ), and  $-6.6 \pm 0.6$  kcal/g atom ( $\text{Mn}_{0,75}\text{Si}_{0,25}$ ).

Mangansilicide beanspruchen seit langem erhebliches Interesse einerseits als Desoxidationsmittel in der Stahlindustrie, andererseits als Grundstoffe für thermoelektrische Generatoren. Dies erklärt die zahlreichen thermochemischen Messungen sowie strukturchemischen Untersuchungen.

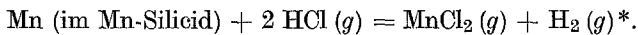
Nach thermischer Analyse<sup>1, 2</sup> sowie auf Grund röntgenographischer Untersuchungen<sup>3-6</sup> bestehen im System Mangan—Silicium die Phasen R\*,  $\nu$  (N),  $\text{Mn}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_2^*$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  und  $\text{MnSi}$ , ferner im Gebiet um 63 At% Si mehrere sogenannte chimney and ladder-Strukturen. Von den

\* Die R-Phase soll erst unterhalb 800 °C gebildet werden,  $\text{Mn}_5\text{Si}_2$  bei noch tieferer Temperatur.

letztgenannten ist der Aufbau der Kristallarten  $Mn_{11}Si_{19}$ <sup>7</sup>,  $Mn_{15}Si_{26}$ <sup>8</sup>,  $Mn_{27}Si_{47}$ <sup>9</sup> und  $Mn_4Si_7$ <sup>10</sup> bekannt, doch sind noch andere damit verwandte Superstrukturen im Bereich  $MnSi_{1,72-1,75}$  durch Elektronenbeugung wahrscheinlich gemacht worden<sup>11</sup>.

Diese Defektdisilicide der allgemeinen Formel  $Mn_nSi_{2n-m}$  sind jedoch hinsichtlich der Gleichgewichtsverhältnisse nicht genügend charakterisiert. So wurde mehrfach beobachtet, daß selbst „Einkristalle“ solcher Mangan-Defektdisilicide geringe Mengen an  $MnSi$  in Form sehr dünner Platten senkrecht zur  $c$ -Achse von  $Mn_nSi_{2n-m}$  eingeschlossen enthalten<sup>12</sup>. Außerdem werden unter ähnlichen Erstarrungsbedingungen häufig verschiedene  $n$ - und  $m$ -Werte, aber nicht zwei nebeneinander liegende Superstrukturen gefunden.

Die thermochemischen Untersuchungen an Mangansiliciden stammen vorzugsweise von russischen Autoren<sup>13-24</sup>, die zur Ermittlung der thermochemischen Größen kalorimetrische und *EMK*-Methoden verwendeten. *Rossemyr* und *Rosenqvist*<sup>25</sup> benutzten für die Bestimmung der Bildungswärmen der Mangansilicide das Reaktionsgleichgewicht:



Für das Si-reichste Silicid wurde allerdings die überholte Formel „ $MnSi_2$ “ angenommen.

*Chart*<sup>26</sup> hat kürzlich thermochemische Daten der Übergangsmetall-silicide kompiliert und ausgewählte Werte für Bildungsenthalpie (298 K) und Bildungsentropie (298 K) von  $MnSi_{1,7}$ ,  $MnSi$ ,  $Mn_5Si_3$  und  $Mn_3Si$  angegeben.

Diese Bildungswärmen ( $\Delta_f H_{298}^0$ ) liegen durchwegs in Richtung auf kleinere Absolutwerte gegenüber dem Mittel der allerdings merklich streuenden Ergebnisse der oben genannten Autoren.

Es wurden deshalb die thermochemischen Verhältnisse der Mangansilicide erneut untersucht, wobei Dampfdruckmessungen nach der *Torker*-Methode und teilweise nach der *Knudsen*-Effusionsmethode in Verbindung mit einem Massenspektrometer herangezogen wurden. Mit der letztgenannten Methode sollte insbesondere das Gebiet der  $Mn_nSi_{2n-m}$ -Phasen näher aufgeklärt werden. Im gewählten Temperaturbereich von 1150 bis 1400 K besteht der Dampf über den Mangansiliciden praktisch nur aus Manganatomen. Das heißt, daß sich die Probe an Silicium anreichert. Damit kann der Partialdruck als Funktion der Zeit und auch als Funktion der Konzentration ermittelt werden. Die während der Verdampfung gebildeten Phasen können röntgenographisch geprüft werden, da sich die Verdampfungsoperation zu beliebiger Zeit unterbrechen läßt.

\* (g) = im gasförmigen Zustand.

### Experimenteller Teil

Pulvermischungen von Elektrolytmangan (99,9% Mn, Fluka) und Silicium (99,9% Si, Péchiney) wurden bei der *Torker*-Methode zu Pillen verpreßt und langsam aufgeheizt.

Wegen der teilweise heftig ablaufenden Reaktion sind die Proben vor der röntgenographischen Charakterisierung einer Temperung (50 Stdn.) unterworfen worden. Der Sauerstoffgehalt der Proben lag im Mittel bei 0,07% und zeigte nach den Dampfdruckmessungen eine Zunahme von etwa 0,2%. Ein Einfluß des Sauerstoffs auf den Dampfdruck von Mangan war im übrigen nach Vergleich mit sauerstoff-freien Proben nicht festzustellen. Bezüglich der Methodik der *Torker*-Messungen sei auf eine früher erschienene Arbeit verwiesen<sup>27</sup>. Aus dem Verdrehwinkel  $\alpha$  ergibt sich der Dampfdruck  $p$  nach der Formel

$$p = \alpha \cdot D \cdot A \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Torr} \quad (1)$$

$D$  = Direktionsmoment des Torsionsfadens,  $A$  = Zellkonstante.

Bei einigen Versuchen wurden auch die von *Margrave*<sup>28</sup> vorgeschlagenen Zellen mit vier Effusionsöffnungen verwendet. Die benützten Fäden hatten  $D$ -Werte von 0,143 bzw. 0,153 dyn · cm, die Zellkonstanten sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1. *Daten der Torker-Zellen*

Zelle Nr.	Zellkonst. $A$ , cm <sup>-3</sup>	Material	Effusionsöffnungen	
			Zahl	Halbmesser, cm
05	152,222	Graphit	2	0,0489
07	79,536	Graphit	4	0,05
08	76,899	Graphit	4	0,05
09	316,476	Graphit	2	0,031
15	278,699	Molybdän	2	0,0247

Für die Ermittlung des Gleichgewichts  $\text{MnSi}_{1,73}$ —Si wurden zusätzlich massenspektrometrische Meßreihen (CH 4-Gerät, Varian-MAT, Bremen) durchgeführt\*. Der Partialdruck  $p_j$  (Teilchenart  $j$ ) ergibt sich bei der Temperatur  $T$  unmittelbar aus dem gemessenen Ionenstrom  $I_j$  gemäß:

$$p_j = F_j \cdot I_j \cdot T. \quad (2)$$

\* Zahlreiche hier nicht berücksichtigte Meßreihen im System Mangan—Silicium stammen von Dr. *G. Sodeck* (unveröffentlicht), welcher Autor auch Langzeitversuche, insbesondere im Bereich der Phasen  $\text{MnSi}_{\sim 1,73}$ (+Si), ausgeführt hat. Dabei wurde festgestellt, daß selbst bei 1400 K weder gasförmiges Silicium noch Si-haltige Species auftreten.

Eine Absolutbestimmung von  $F_j$  ist im allgemeinen schwierig, da diese Größe nicht nur von der Natur der Teilchen  $j$  (Detektorempfindlichkeit und Ionisierungsquerschnitt), sondern auch von einem Apparatfaktor abhängt. Innerhalb eines Versuches ohne Probenwechsel kann  $F_j$  aber als konstant angesehen werden. Eine solche Meßreihe (A), 4 Versuche

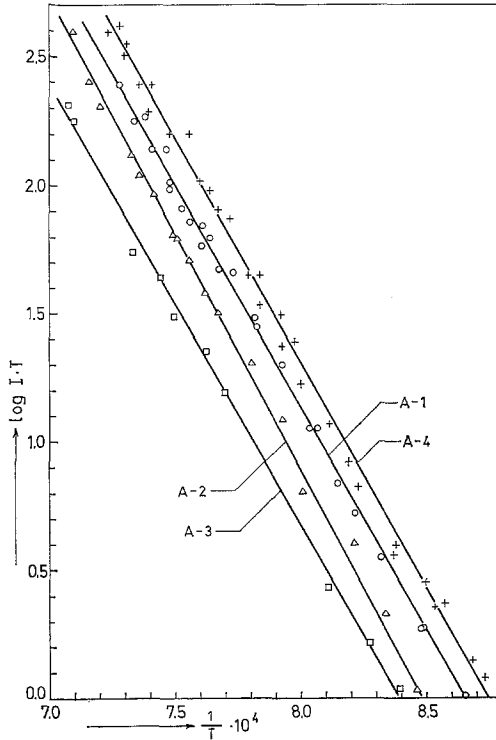


Abb. 1.  $\log I \cdot T$  vs.  $1/T$ -Diagramm für  $\text{MnSi}_{1,733}$  (Massenspektrometer, Meßreihe A, Ionenstrom-Intensität  $I$  in willkürlichen Einheiten)

mit über 60 Meßpunkten (Abb. 1), wurde ohne Bestimmung von  $F_{\text{Mn}}$  mit einer Graphitzelle aufgenommen, was allerdings nur eine Auswertung nach dem 2. Wärmehauptsatz erlaubt. In einer zweiten Meßreihe (B) wurde in 6 Versuchen die gleiche Anzahl Meßpunkte aufgenommen (Abb. 2), jedoch vor und nach jedem Versuch in derselben Zelle mit reinem Mangan geeicht. Auf Übereinstimmung in der Justierung wurde dabei hohe Sorgfalt angewendet. Für reines Mangan erweisen sich die Graphitzellen als ungeeignet; dagegen wurden Zellen aus Aluminiumoxid und Spinell mit Erfolg hierfür eingesetzt. Aus dem Ionenstrom  $I_{\text{Mn}}$  kann sodann die Konstante  $F_{\text{Mn}}$  aus früheren Messungen<sup>29</sup> bzw. aus den von *Hultgren et al.*<sup>30</sup> angegebenen Dampfdrücken berechnet werden.

## Ergebnisse und thermodynamische Auswertung

Für die Dampfdruckmessungen wurden nachstehende Reaktionen angenommen:

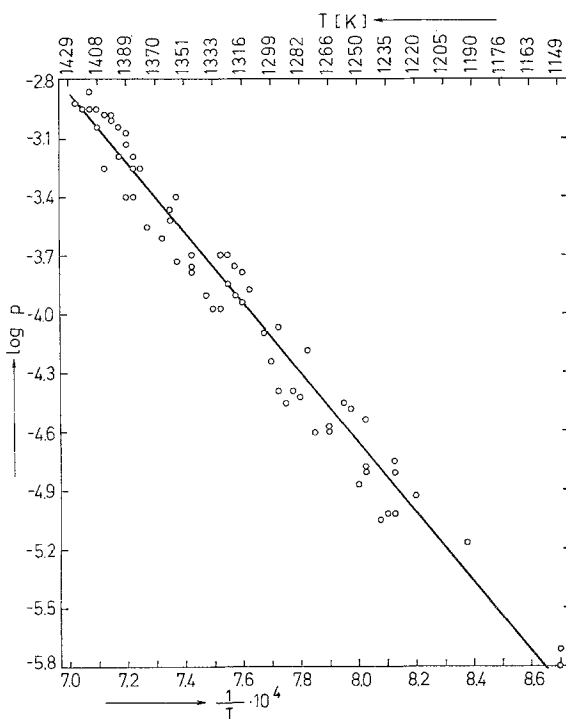
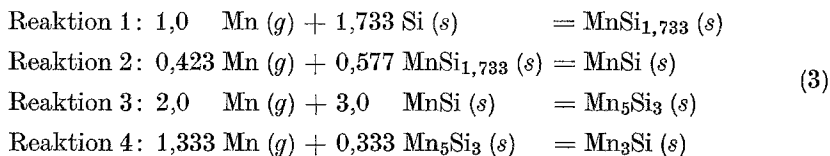


Abb. 2.  $\log p$  [Torr] vs.  $1/T$ -Diagramm für  $\text{MnSi}_{1,733}$  (Massenspektrometer, Meßreihe B)

Die Messungen können sowohl nach dem zweiten als auch nach dem dritten Wärmehauptsatz ausgewertet werden. Aus den bei verschiedenen Temperaturen  $T_i$  gemessenen Dampfdrücken  $p_i$  berechnet man die auf Standardbedingungen ( $p = 760$  Torr,  $T = 298,15$  K) bezogenen Reak-

Tabelle 2. *Thermodynamische Daten des Systems Mn—Si.* (Die Unsicherheit in den Daten wird von den Autoren<sup>19, 30, 31</sup> mit  $\pm 1\%$  angegeben)

Komponente	$T_0$ , K	$T_{\max}$ , K	Koeff. von $c_p$ [cal/Mol · Grd] $a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$S_{T_0}^0$ [cal/Mol · Grd]	$H_{T_0}^0 - H_{298}^0$ [cal/Mol]
Mn ( <i>g</i> ) <sup>30</sup>	298	1900	4,968	0,0	0,0	41,49	0,0
Si ( <i>s</i> ) <sup>30, 31</sup>	298	1700	5,760	0,560	-1,090	4,50	0,0
MnSi <sub>1,73</sub> <sup>19</sup>	298	1458	17,408	1,117	-3,162	13,60	0,0
MnSi <sup>19</sup>	298	1543	11,210	4,001	-1,259	11,04	0,0
Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> <sup>19</sup>	298	1573	48,947	11,185	-4,911	56,97	0,0
Mn <sub>3</sub> Si <sup>19</sup>	1000	1343	0,846	24,784	113,900	62,41	23006,0

Tabelle 3. Rechenkoeffizienten des Systems Mn—Si

Reaktion	Verbindung	$v_s$	$v_g$	$c_1$	$c_2 \cdot 10^3$	$c_3 \cdot 10^{-5}$	$c_4$	$c_5$
1	$MnSi_{1,73}$	1,733	1,0	2,459	0,146	—	1166,0	52,966
2	$MnSi$	0,577	0,423	—	3,356	0,565	320,0	8,777
3	$Mn_5Si_3$	3,0	2,0	5,383	—	1,134	—	95,577
4	$Mn_3Si$	0,333	1,333	—	21,060	115,5	28706,0	—

Tabelle 4. Übersicht über die einzelnen Versuchsreihen

Reaktion	Verbindung	Zahl der Meßpunkte	Temp.-Intervall, K	Dampfdruckgerade		Reaktionsenthalpie [kcal/g-Atom]						
				$\log p = (A/T) + B$	$B$	$\Delta H_{298}^0$ (2. HS.)	$\Delta H_{298}^0$ (3. HS.)	$\Delta H_{298}^0$ (mittl.)				
1	$MnSi_{1,73}$	199	1425—1372	—	18 155 ± 290	9,895	—	31,27 ± 0,50	—	31,49 ± 0,20	—	31,26 ± 0,55
		67 *	1421—1150	—	18 115 ± 475	9,812	—	31,20 ± 0,80	—	31,59 ± 0,40	—	—
		67 **	1418—1175	—	—	—	—	30,74 ± 0,95	—	—	—	—
2	$MnSi$	182	1416—1330	—	16 590 ± 250	9,235	—	17,12 ± 0,30	—	16,84 ± 0,10	—	16,98 ± 0,20
		199	1446—1334	—	15 477 ± 245	8,556	—	18,29 ± 0,28	—	18,37 ± 0,10	—	18,33 ± 0,20
4	$Mn_3Si$	186	1305—1217	—	14 624 ± 218	9,406	—	24,44 ± 0,36	—	24,12 ± 0,15	—	24,28 ± 0,25

\* Massenspektrometer, Reihe B.

\*\* Massenspektrometer, Reihe A.

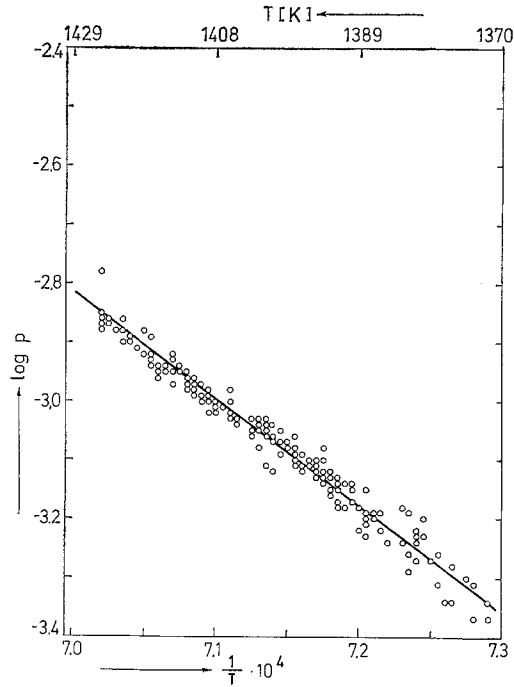


Abb. 3.  $\log p$  [Torr] vs.  $1/T$ -Diagramm für  $\text{MnSi}_{1,733}$  (Torker-Methode)

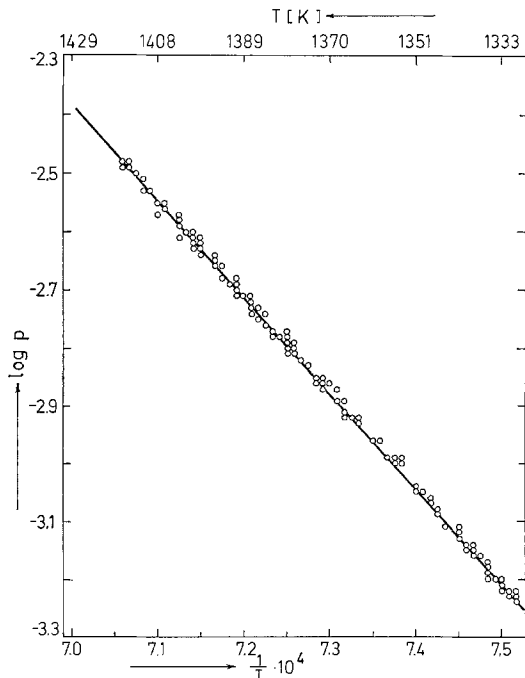


Abb. 4.  $\log p$  [Torr] vs.  $1/T$ -Diagramm für  $\text{MnSi}$



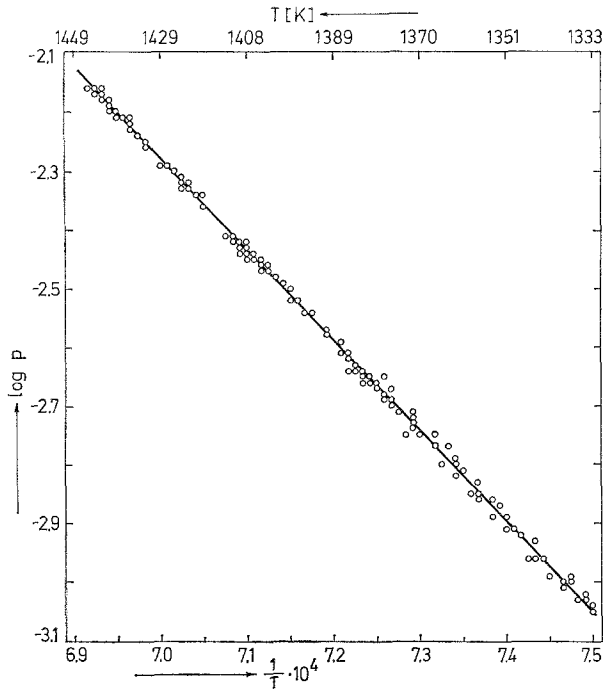


Abb. 5.  $\log p$  [Torr] vs.  $1/T$ -Diagramm für  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$

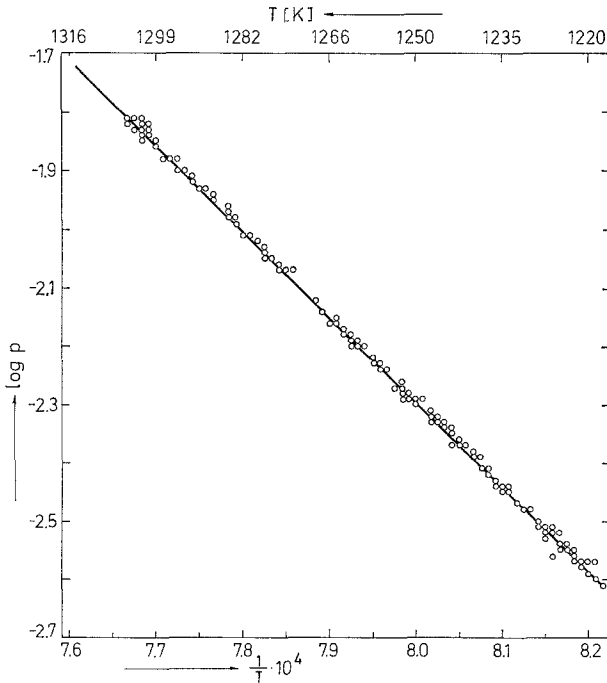


Abb. 6.  $\log p$  [Torr] vs.  $1/T$ -Diagramm für  $\text{Mn}_3\text{Si}$

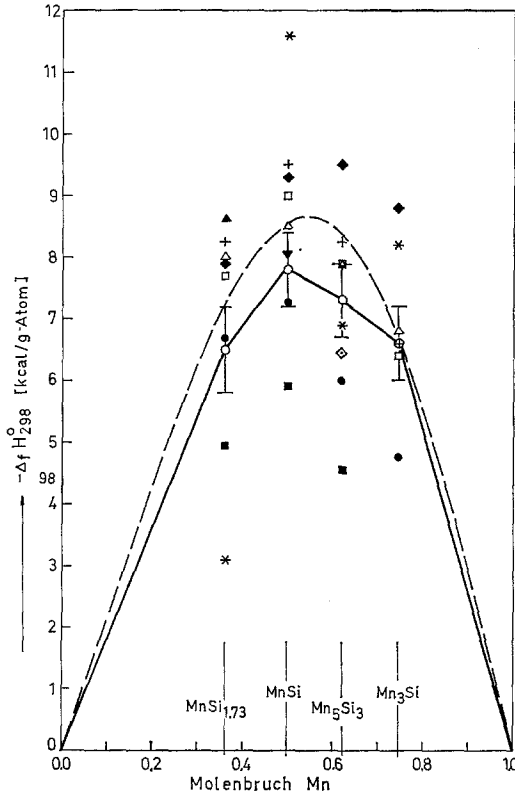


Abb. 7. Standard-Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_{298}^0$  für das System Mn—Si. Vergleich der Werte verschiedener Autoren. —○—: Diese Arbeit; ●: Lit. <sup>26</sup>; △: Lit. <sup>13</sup>; \* : Lit. <sup>14</sup>; + : Lit. <sup>15</sup>; ▼: Lit. <sup>16</sup>; ◇: Lit. <sup>17</sup>; ▲: Lit. <sup>20</sup>; □: Lit. <sup>21</sup>; — —:  $\Delta_f H_{1773}^0$ , Lit. <sup>22</sup>; ◆: Lit. <sup>23</sup>; ■: Lit. <sup>25</sup>

tionsenthalpien  $\Delta H_{298}^0$  für die oben angegebenen Reaktionen (3) nach den Formeln:

$$\Delta H_{298}^0 \text{ (3. HS.)} = T \left\{ \nu_g R (\ln p - \ln 760) - \Delta \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right\} [\text{cal/Mol}] \quad (4)$$

$$\Delta H_{298}^0 \text{ (2. HS.)} = -\nu_g R \left[ \frac{\Delta \ln p}{\Delta (1/T)} \right]_{\bar{T}} - \Delta (H_T^0 - H_{298}^0) [\text{cal/Mol}] \quad (5)$$

$\nu_g$  = Molzahl von Mn (g),

$\left[ \frac{\Delta \ln p}{\Delta (1/T)} \right]_{\bar{T}}$  = Anstieg der  $\ln p$  vs.  $1/T$ -Kurve für eine mittlere Temperatur  $\bar{T}$  innerhalb des Meßbereiches.

Dabei ist

$$-\Delta \frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = c_1 \ln T + c_2 T/2 + c_3/2 T^2 - c_4/T + c_5 \quad (6)$$

und

$$\Delta (H_T^0 - H_{298}^0) = c_1 T + c_2 T^2/2 - c_3/T + c_4 \quad (7)$$

Die Koeffizienten  $c_i$  der Gl. (6) und (7) bestimmt man aus den in Tab. 2 angegebenen Daten der Entropie  $S$  und der Enthalpie  $H$  bei einer passenden Bezugstemperatur  $T_0$  sowie aus den  $c_p$ -Parametern ( $c_p = a + b T + c T^{-2}$ ) der einzelnen Komponenten:

$$\begin{aligned} c_1 &= \Delta a \\ c_2 &= \Delta b \\ c_3 &= \Delta c \\ c_4 &= \Delta [-a T_0 - b T_0^2/2 + c/T_0 + (H_{T_0}^0 - H_{298}^0)] \\ c_5 &= \Delta [a (1 + \ln T_0) + b T_0 - c/2 T_0^2 - S_{T_0}^0]. \end{aligned} \quad (8)$$

Tabelle 5. Vergleich der Ergebnisse

$\text{MnSi}_{1,733}$	$-\Delta_f H_{298}^0$ [kcal/g-Atom]		$\text{Mn}_3\text{Si}$	Lit.	Symbol in Diagr. 7
	$\text{MnSi}$	$\text{Mn}_5\text{Si}_3$			
6,5 ± 0,7	7,8 ± 0,6	7,3 ± 0,6	6,6 ± 0,6	d. A.	○
6,7 ± 1,5	7,25 ± 1,5	6,0 ± 1,5	4,75 ± 1,0	26	●
8,0	8,5	7,9	6,8	13	△
3,1 ± 2,0	11,6 ± 2,0	6,9 ± 2,0	8,2 ± 2,0	14	✕
8,24	9,48	8,27	6,60	15*	+
—	8,06	—	—	16	▼
—	—	6,42 ± 0,75	—	17	◇
8,6	—	—	—	20**	▲
7,7	9,0	7,9	6,4	21	□
7,26***	8,55***	3,40***	6,72***	22	—
7,9	9,3	9,5	8,8	23	◆
4,94 ± 0,17	5,92 ± 0,25	4,53 ± 0,2	—	25†	■

\* Aus  $\Delta_f H_{1023}$ -Werten berechnet.

\*\* Aus Additionsregel.

\*\*\*  $-\Delta_f H_{1773}^0$  der flüssigen Mischung.

† Aus  $\Delta_f G_{1363}$ -Werten berechnet; Wert von  $\text{MnSi}_2$  mit Faktor (2,733/3) multipliziert.

Die Zahlenwerte der Koeffizienten  $c_i$  für die einzelnen Reaktionen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Da für  $\text{MnSi}_{1,733}$  keine thermodynamischen Angaben vorlagen, wurden die Werte für  $\text{MnSi}_{1,7}$  mit dem Faktor (2,733/2,7) multipliziert.

Die Auswertung der Versuchsreihen für die einzelnen Reaktionen ist aus Tab. 4 ersichtlich; die Dampfdrucke sind als  $\log p$  vs.  $1/T$  in den Diagrammen 2 bis 6 dargestellt.

Aus den Reaktionsenthalpien  $\Delta H_{298}^0$  werden gemäß dem Heßschen Satz die Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_{298}^0$  der Verbindungen aus den festen Elementen bestimmt. Für die bei der  $n$ -ten Reaktion entstehende Verbindung gilt:

$$\Delta_f H_{298}^0(n) = \Delta H_{298}^0(n) + \nu_s(n) \Delta_f H_{298}^0(n-1) + \nu_g(n) \Delta H_{v,298}^0(\text{Mn}) \quad [\text{cal/Mol}] \quad (9)$$

$\nu_s(n)$  = Molzahl des festen Ausgangstoffes in der  $n$ -ten Reaktion  
 $\Delta_f H_{298}^0(0) = 0$ .

Für die Sublimationsenthalpie des Mangans wurde der von *Hultgren et al.*<sup>30</sup> angegebene Wert  $\Delta H_{v,298}^0(\text{Mn}) = 67,7 \pm 1,0$  kcal/Mol benutzt.

Die so berechneten Bildungsenthalpien sind in Tab. 5 mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen. Diagramm 7 zeigt ein graphisches Bild dieses Vergleichs.

Trotz einer größeren Zuverlässigkeit der hier ermittelten Bildungswärmen muß man feststellen, daß die Genauigkeit der Dampfdruckmessungen nach den hier verwendeten Meßverfahren für eine Differenzierung der  $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ -Phasen bei weitem nicht ausreicht. Es bestehen aber Hinweise (Massenspektrometer-Untersuchungen), daß unter *Knudsen*-Bedingungen aus MnSi-haltigen Proben nach Mn-Verdampfung  $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$  zwischen 1200 und 1300 K gebildet wird, während bei etwa 1380 K  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$  entsteht\*.

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die gewährte Unterstützung.

### Literatur

- <sup>1</sup> *R. P. Elliott*, Constitution of Binary Alloys. New York: McGraw-Hill. 1964.
- <sup>2</sup> *T. Mager* und *E. Wachtel*, Z. Metallkde. **61**, 853 (1970).
- <sup>3</sup> *W. B. Pearson*, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2. Oxford: Pergamon Press. 1967.
- <sup>4</sup> *D. I. Bardos*, *R. K. Malik*, *F. X. Spiegel* und *P. A. Beck*, Trans. Met. Soc. AIME **236**, 40 (1966).
- <sup>5</sup> *Yu. B. Kuz'ma* und *E. I. Gladyshevskii*, J. Neorg. Khim. **9**, 674 (1964).
- <sup>6</sup> *S. Setz*, *H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **99**, 2004 (1968).
- <sup>7</sup> *O. Schwomma*, *A. Preisinger*, *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **95**, 1527 (1964); *F. Fujino*, *D. Shinoda*, *S. Asanabe* und *Y. Sasaki*, Japan J. Appl. Phys. **3**, 431 (1964).

\* Dr. G. Sodeck, Univ. Wien 1975, unveröffentlicht.

- <sup>8</sup> G. Flicher, H. Völlenkle und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **99**, 2408 (1968);  
H. W. Knott, M. H. Mueller und L. Heaton, *Acta Cryst.* **23**, 549 (1967).
- <sup>9</sup> G. Zuwilling und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **102**, 672 (1971).
- <sup>10</sup> O. G. Karpinski und B. A. Evseev, *J. Neorg. Mater.* **5**, 525 (1969).
- <sup>11</sup> R. De Ridder und S. Amelinckx, *Mat. Res. Bull.* **6**, 1223 (1971).
- <sup>12</sup> Vgl. G. Zuwilling und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **105**, 666 (1974).
- <sup>13</sup> Yu. M. Gertman und P. V. Gel'd, *Izv. Vys. Uchebn. Zaved, Chern. Met.*  
No. 9, 15 (1959); *Izd-vo AN USSR*, 1961, Zit. <sup>15</sup>.
- <sup>14</sup> Yu. M. Golutvin, T. M. Kozlovskaya und E. G. Maslennikova, *Russ. J.*  
*Phys. Chem.* **37**, 1362 (1963).
- <sup>15</sup> V. N. Eremenko, G. M. Lukashenko und V. P. Sidorko, *Poroshk. Met.*  
No. 9, 91 (1965); No. 5, 49 (1964).
- <sup>16</sup> S. M. Letun, P. V. Gel'd und N. N. Serebrennikov, *Izv. Vys. Uchebn.*  
*Zaved, Chern. Met.* No. 4, 5 (1965).
- <sup>17</sup> S. M. Letun und P. V. Gel'd, *Tepl. Vys. Temp.* **3**, 47 (1965).
- <sup>18</sup> S. M. Letun, P. V. Gel'd und N. N. Serebrennikov, *Zh. Neorg. Khim.* **10**,  
1263 (1965).
- <sup>19</sup> S. M. Letun und P. V. Gel'd, *Trans. Uralsk Politekhn. Inst.* **144**, 24 (1965).
- <sup>20</sup> P. V. Gel'd, S. M. Letun und N. N. Serebrennikov, *Izv. Vys. Uchebn.*  
*Zaved, Chern. Met.* No. 12, 5 (1966).
- <sup>21</sup> P. V. Gel'd und F. A. Sidorenko, *Silicide von Übergangsmetallen. Me-*  
*tallurgia, Moskau, 1971, Zit. in* <sup>23</sup>.
- <sup>22</sup> P. V. Gel'd, M. S. Petrushevskii, Yu. O. Esin und Yu. V. Gorbunov,  
*Dokl. Akad. Nauk SSSR* **217**, 1114 (1974).
- <sup>23</sup> V. G. Muradov, *Zh. Fiz. Khim.* **48**, 2145 (1974).
- <sup>24</sup> Yu. O. Esin, Yu. V. Gorbunov, M. S. Petrushevskii und P. V. Gel'd,  
*Izv. Vys. Uchebn. Zaved, Chern. Met.* No. 2, 8 (1975).
- <sup>25</sup> L. Rossemyr und T. Rosengvist, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.* **224**, 140 (1962).
- <sup>26</sup> T. G. Chart, *NPL Rep. Chem.* **18**, Aug. 1972; *High Temperature—High*  
*Pressures* **5**, 241 (1973).
- <sup>27</sup> P. Entner und A. Neckel, *Mh. Chem.* **98**, 1083 (1967).
- <sup>28</sup> J. L. Margrave, *The Characterization of High-Temperature Vapors.*  
New York: Wiley, 1968.
- <sup>29</sup> F. Smetana, P. Entner und A. Neckel, *Mh. Chem.* **101**, 956 (1970).
- <sup>30</sup> R. Hultgren, R. L. Orr und K. K. Kelley, *Supplement to Selected Thermo-*  
*dynamic Properties of Metals and Alloys.* Univ. of California, Berkeley,  
Cal. (1967).
- <sup>31</sup> O. Kubaschewski und E. L. Evans, *Metallurgische Thermochemie.*  
Berlin: VEB Verlag Technik, 1959.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Nowotny  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität Wien  
Währinger Straße 42  
A-1090 Wien  
Österreich