

NEUERE UNTERSUCHUNGEN MIT WÄRMELEITFÄHIGKEITZELLEN BEI DER EGA*

DETLEF KRUG** UND WINFRIED HÄDRICH

*Institut für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-7400 Tübingen (B.R.D.)*

(Eingegangen am 5. November 1975)

ABSTRACT

In „Evolved Gas Analysis“, EGA, thermal conductivity detectors are very useful. The measurement yields, as in derivative thermogravimetry, DTG, directly the present reaction rate, which facilitates the evaluation of the kinetic analysis. As a rule the plane of the observed peak is stringently proportional to the amount of substance, so that deviations are an indication of peculiarities in the reaction mechanism.

The availability of selective absorbents to measure an individual component is examined briefly.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei den Gasanalytischen Methoden der Thermischen Analyse, EGA, haben sich als Detektoren Wärmeleitfähigkeitszellen bewährt. Da die Messung wie bei der Differentialthermogravimetrie, DTG, differenzierend erfolgt, erhält man dabei direkt die Momentanrate, was die kinetische Auswertung der verfolgten Reaktion sehr erleichtert. Die Fläche unter dem beobachteten Peak ist in der Regel streng einwaagenproportional und Abweichungen davon deuten auf Besonderheiten im Reaktionsmechanismus.

Die Einsatzmöglichkeiten selektiver Absorbentien zur Erfassung einzelner Komponenten werden kurz beleuchtet.

1. EINLEITUNG

Die kinetische Analyse einer chemischen Reaktion besteht bekanntlich in der qualitativen Aufklärung etwaiger Reaktionsstufen, der die Ermittlung des Umsatz/Zeit-Zusammenhangs folgt und kann als abgeschlossen betrachtet werden, wenn die Reaktionsordnung n , die Aktivierungsenergie E und der Präexponentialfaktor A jeder

*Vorgetragen am I. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse am 23.–24. Juni, 1975 an der Gesamthochschule Kassel.

**Korrespondenz Autor.

Reaktionsstufe ermittelt worden sind und somit die Gleichung

$$v = d[P]/dt = A e^{-E/RT} [P]^n$$

anwendbar wird.

Es hat sich nun gezeigt, dass der letzte Teil der Aufgabe sehr gut zu lösen ist, wenn man die Umsatzermittlung mit den modernen Methoden der Thermischen Analyse bei progressiver Temperaturführung vornimmt, also den Umsatz/Temperatur-Zusammenhang aufklärt. Damit wird der obigen Gleichung

$$v = d[P]/dT = A/m \cdot e^{-E/RT} [P]^n$$

wobei m die Aufheizrate dT/dt ist.

Wie mathematische Reaktionsmodelle^{1,2} gezeigt haben, gelingt die Lösung dann besonders leicht, wenn der Momentanumsatz bei jeder Temperatur direkt bestimmt werden kann³⁻⁷, was darüber hinaus die computerunterstützte Auswertung sehr erleichtert⁸⁻¹⁰.

Die direkte Bestimmung des Momentanumsatzes ist insbesondere mit der Differentialthermogravimetrie, DTG, und den Gasanalytischen Methoden, EGA, möglich. Besonders wichtig ist, dass bei der Umsatzbestimmung eine strenge Korrelation zwischen Messwert und effektivem Reaktionsgeschehen besteht. Dies ist bei der DTG in jedem Fall gegeben; die EGA zeichnet sich bei in den meisten Fällen ausreichender Korrelation dadurch aus, dass sie apparativ wenig aufwendig ist, besonders dann, wenn als Detektoren Wärmeleitfähigkeitszellen verwendet werden¹¹.

Auch mit der Differenzthermoanalyse, DTA, und Differential Scanning Calorimetry, DSC, können prinzipiell Momentanumsätze erfasst werden. Da sich jedoch der Kinetik des Reaktionsgeschehens in reichlich komplizierter Weise die Kinetik des Wärmeübergangs überlagert¹², ist eine strenge Korrelation selten gegeben. Kinetische Analysen mit Hilfe dieser beiden Methoden sind deshalb besonders kritisch zu prüfen.

2. EGA MIT WÄRMELEITFÄHIGKEITZELLEN

Das Signal einer EGA-Apparatur, deren Prinzip hier als bekannt vorausgesetzt werden darf^{2,13,14}, ist im Prinzip das gleiche wie das der DTG. In Abb. 1 ist der Modellverlauf einer zweistufigen Reaktion wiedergegeben, bei der flüchtige Komponenten abgegeben werden. (1) ist der Kurvenzug der Thermogravimetrie. Die Stufenhöhen ΔG_1 und ΔG_2 entsprechen den absoluten Gewichtsverlusten der beiden Reaktionsstufen. Der momentane Umsatz kann der TG-Kurve als Tangentensteigung entnommen werden, also durch Differenzierung. Moderne Thermowaagen differenzieren selbsttätig und zeichnen dabei die hier mit (2) bezeichnete DTG-Kurve auf. Dieser Kurve kann der momentane Umsatz sehr leicht als Ordinatenhöhe entnommen werden, dagegen muss der Gesamtgewichtsverlust durch Integration bestimmt werden: der Gewichtsverlust ist der Fläche unter der Kurve proportional.

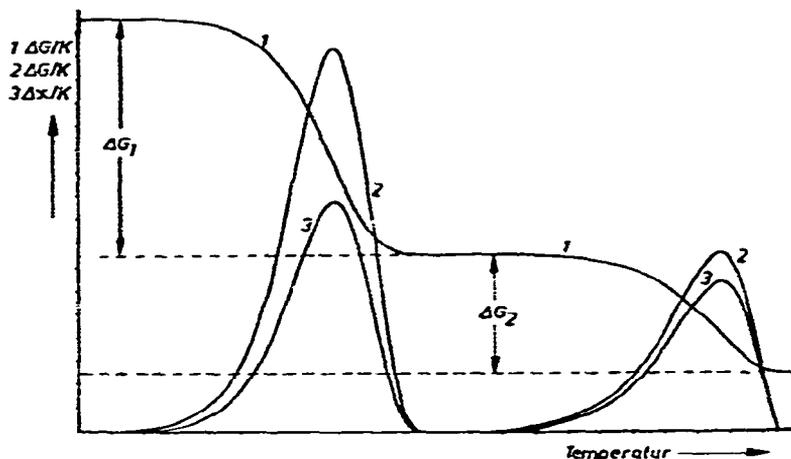


Abb. 1. Modell-Reaktionsverlauf einer zweistufigen Zerfallsreaktion. (1) = TG-; (2) = DTG-; (3) = EGA-Signal.

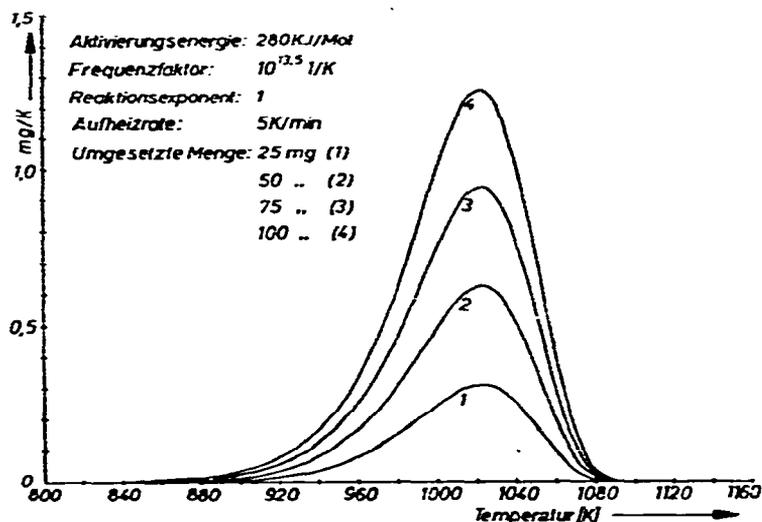


Abb. 2. Einfluss der Substanzmenge auf die Fläche des EGA-Signals.

Dieser wichtige Sachverhalt ist in Abb. 2 noch einmal dargestellt: bei dieser Modellreaktion wurde die Einwaage jeweils verdoppelt und entsprechend verdoppelt sich die Fläche unter dem Kurvenzug.

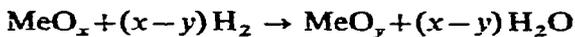
Bei den von uns neben der Differentialthermogravimetrie eingesetzten Gasanalytischen Methoden wird in bekannter Weise die abgegebene flüchtige Komponente von einem Trägergasstrom mitgenommen und in einen Detektor gespült. Eine derartige Methode ist also ebenfalls differenzierend, da sie auf die Momentankonzentration vom Reaktionsprodukt im Trägergas anspricht, die wiederum pro-

portional der Reaktionsgeschwindigkeit ist. Die absoluten Peakhöhen der EGA-Kurve (3) unterscheiden sich gegenüber denen der DTG durch konstante Faktoren, die bei einzelnen Detektortypen, etwa den Wärmeleitfähigkeitszellen, von Reaktionsprodukt zu Reaktionsprodukt verschieden sein können. Dies ist in Abb. 2 berücksichtigt.

Wir haben bei unseren Untersuchungen als Detektor ausschliesslich Wärmeleitfähigkeitszellen verwendet, die bei anorganischen Reaktionen einen fast idealen Detektortyp darstellen, da mit ihnen auch nichtionisierbare Gase erfasst werden können und die Empfindlichkeit bei den hier verwendeten Probenmengen mehr als ausreichend ist.

3. QUANTITATIVE AUSWERTUNG VON METALLOXID-REDUKTIONEN

Bei den von uns intensiv untersuchten Reduktionen von Metalloxiden im Wasserstoff-Strom, Wasserstoff ist hierbei also zugleich Träger- und Reaktionsgas, reagiert also in bekannter Weise,



ein Teil des Wasserstoffs zu Wasser, dessen geringere Wärmeleitfähigkeit dann zu einem Signal führt. Wichtig ist, dass bei dieser Reaktion im Trägergas/Reaktionsprodukt-Strom keine Änderung der Molzahl auftreten.

Die Auswertung der bei solchen Reduktionen erhaltenen Kurven kann nach folgendem Muster erfolgen:

Man dividiert die einwaagenproportionale absolute Peakfläche F durch die eingewogene Substanzmenge P und eine Eichfläche FE , in der alle Einflüsse vom Trägergas-Mengenstrom, von der Empfindlichkeit und Schreibergeschwindigkeit enthalten sind und multipliziert dann mit dem Formelgewicht MG des Metalloxides. Den hierbei erhaltenen Wert haben wir „Molflächenzahl“ genannt:

$$\text{Molflächenzahl} = \frac{F \times MG}{FE \times P}$$

In den beiden Tabellen 1 und 2 sind die Auswertungen solcher Reduktionen zusammengestellt. Es wurden die verschiedensten Metalloxide eingesetzt und es zeigt sich, dass die Molflächenzahlen tatsächlich einwaagenunabhängig sind. Dividiert man die Molflächenzahl noch durch die Zahl der reduzierbaren Sauerstoff-Atome, so erhält man eine „Sauerstoff-Flächenzahl“,

$$\text{Sauerstoff-Flächenzahl} = \frac{\text{Molflächenzahl}}{\text{Zahl der reduzierbaren Sauerstoff-Atome}},$$

die innerhalb der einzelnen Oxide sehr gut reduzierbar ist. Die Differenzen von Metalloxid zu Metalloxid deuten auf Abweichungen vom idealen Oxydations- oder Reinheitsgrad hin. Der absolute Wert der Flächenzahl ist eine Apparatenkonstante, die von der gewählten Art und der Menge des Eichgases geprägt wird.

4. ABWEICHUNGEN VON DER EINWAAGEN-PROPORTIONALITÄT

Bei unseren Untersuchungen waren die Fälle, in denen die Peakfläche innerhalb der erreichbaren Messgenauigkeit streng proportional der Einwaage war, die weitaus häufigsten. In diesen Fällen beruht das gefundene Signal also eindeutig auf einer Änderung der Wärmeleitfähigkeit des den Detektor durchfließenden Gasstromes. Diese jahrelange Erfahrung zusammen mit den Beschreibungen in der einschlägigen Literatur hat uns veranlasst zu glauben, dass nur dieser Effekt für das gemessene Signal verantwortlich zu machen ist, dass also ein Peak, den man bei der Abspaltung von Sauerstoff, Wasser, Kohlendioxid oder -monoxid in einem Helium- oder Stickstoff-Strom erhält, nur wegen der geänderten Wärmeleitfähigkeit zustande kommt. Wir haben deshalb auch eine Mitteilung, dass mit einer solchen Gasdetektionsapparatur die Sauerstoff-Abspaltung von Mangan(IV)-oxid in einem Sauerstoff-Strom registriert worden sei¹⁵, mit einigem Erstaunen zur Kenntnis genommen. Wie eigene Versuche¹⁶ mit der Zersetzung von Natriumazid in Stickstoff

TABELLE I

REDUKTION VON METALLOXIDEN (Hauptgruppenelemente)

<i>Oxid</i>	<i>Versuch Nr.</i>	<i>Einwaage (mg)</i>	<i>Normierte Molfläche</i>	<i>Zahl der red. Sauerst.</i>	<i>Fläche pro Sauerstoff</i>
Ti ₂ O ₃	354	65.18	34.767	3	11.589
	355	79.17	34.680		11.560
GeO ₂	298	21.00	23.266	2	11.633
	300	29.80	23.146		11.573
	299	34.23	23.196		11.598
SnO	274	36.61	11.576	1	11.576
	271	74.40	11.582		11.582
	275	93.75	11.549		11.549
SnO ₂	163	31.53	23.192	2	11.596
	272	45.70	23.202		11.601
PbO	291	106.40	11.539	1	11.539
	290	120.43	11.603		11.603
Pb ₃ O ₄	292	80.14	46.268	4	11.567
	293	111.57	46.176		11.544
PbO ₂	286	37.12	23.180	2	11.590
	288	101.88	23.076		11.538
Sb ₂ O ₄	326	36.35	45.236	4	11.309
	327	40.25	45.280		11.320
Sb ₂ O ₃	328	40.52	34.479	3	11.493
	329	52.28	34.743		11.581
Bi ₂ O ₃	479	43.79	34.566	3	11.522
	480	88.06	34.821		11.607

oder Kaliumpermanganat und Chrom(VI)-oxid in Sauerstoff oder der Bildung von Magnesiumnitrid in einem Stickstoff-Strom ergeben haben, ist diese Angabe jedoch allgemein gültig. Infolgedessen müssen Wärmeleitfähigkeitszellen noch auf etwas anderes als nur Änderungen der Wärmeleitfähigkeit ansprechen. Es hat sich gezeigt, dass dies eine ausgeprägte Empfindlichkeit auf Änderungen des Gasmengenstroms ist, wenn diese Änderung nur einseitig in einer Hälfte der Zelle auftritt. Wir haben diesen Effekt der zusätzlichen Gasabgabe in den Trägergasstrom hinein oder die einseitige Verringerung des Mengenstroms mit Kolbenprobern simuliert und dabei gefunden, dass Grösse und Vorzeichen des erhaltenen Signals in sehr komplizierter Weise von der ersten und der zweiten Ableitung des Volumens nach der Zeit abhängen. Diese

TABELLE 2

REDUKTION VON METALLOXIDEN (Nebengruppenelemente)

<i>Oxid</i>	<i>Versuch Nr.</i>	<i>Einwaage (mg)</i>	<i>Normierte Molfläche</i>	<i>Zahl der red. Sauerst.</i>	<i>Fläche pro Sauerstoff</i>
Cu ₂ O	430	39.77	11.549	1	11.549
	431	40.63	11.623		11.623
	432	50.53	11.608		11.608
CuO	434	18.29	11.596	1	11.596
	435	21.04	11.499		11.499
	433	29.13	11.603		11.603
V ₂ O ₅	375	14.81	23.058	2	11.529
	374	20.08	23.048		11.524
	378	24.36	23.060		11.530
	373	25.57	23.066		11.533
	372	29.94	23.056		11.528
	379	30.40	23.060		11.530
MoO ₂	467	24.65	22.914	2	11.457
	466	27.44	22.962		11.481
MoO ₃	465	25.36	34.497	3	11.499
	464	31.79	34.467		11.489
WO ₂	439	36.91	23.280	2	11.640
	438	52.11	23.012		11.506
WO ₃	146	41.00	34.869	3	11.623
	145	43.94	34.743		11.581
	151	44.27	34.809		11.603
U ₃ O ₈	295	204.45	22.914	2	11.457
	297	226.80	22.956		11.478
	296	231.87	22.852		11.426
UO ₃	436	54.00	11.568	1	11.568
	437	73.19	11.574		11.574
NiO	304	24.81	11.698	1	11.698
	303	30.14	11.780		11.780
	306	31.32	11.791		11.791

komplexe Abhängigkeit kann als Erklärung dafür dienen, dass wir in einigen Fällen keine einwaagenproportionalen Peakflächen gefunden haben, so z.B. bei der Reduktion von Silberoxid.

5. REDUKTION VON SILBEROXID IM WASSERSTOFF-STROM

Im Abb. 3 sind die Gasdetectionssignale dargestellt, die wir bei der Reduktion unterschiedlicher Silberoxid-Mengen erhalten haben. Ein einwaagenproportionaler Gang der Peakhöhen ist nicht erkennbar und bei den Flächenzahlen ist die grösste

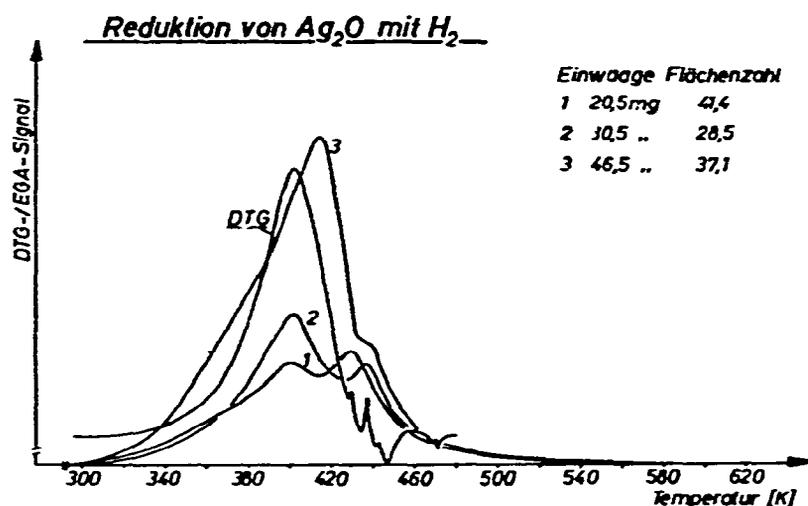


Abb. 3. Reduktion von Silberoxid im Wasserstoff-Strom. 1, 2, 3 = EGA-Signale. EGA- und DTG-Apparatur von Netzsch/Selb; Aufheizrate jeweils 5 K min^{-1} , Gasmengenstrom 35 ml min^{-1} .

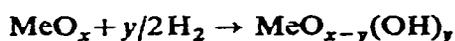
auf tretende Differenz nahezu 50% des kleinsten Wertes. Aus diesem Verhalten muss der Schluss gezogen werden, dass hier Vorgänge ablaufen, bei denen die Molzahlen im Trägergas/Reaktionsprodukt-Strom nicht konstant bleiben. Derartige Abweichungen könnten auf die beiden folgenden Möglichkeiten zurückgeführt werden:

Entsprechend der Reaktionsgleichung



wird neben der normalen Reduktion noch Sauerstoff direkt abgespalten. Bei der normalen Reduktion ist die Zahl der verschwindenden Wasserstoff-Moleküle gleich der der entstehenden Wasser-Moleküle; durch die direkte Sauerstoff-Abspaltung wird der Gasmengenstrom erhöht.

Die andere Möglichkeit, an die gedacht werden kann, ist die, dass die Reduktion in einem Zweistufen-Mechanismus abläuft:



Sieht man von rein formalen Schwierigkeiten ab, die auftreten, wenn $x < y$ ist, so könnte dieser Mechanismus tatsächlich die beobachteten Erscheinungen im EGA-Signal hervorrufen. Zunächst wird Wasserstoff angelagert, dadurch wird der Gasmengenstrom vermindert. In der zweiten Stufe wird der Wasserstoff in der Form von Wasser wieder abgegeben, dabei wird der Gasmengenstrom erhöht. Einen ähnlichen Einfluss hätte neben der hier angenommenen Chemisorption auch eine Physisorption. Zur weiteren Klärung, welche Vorgänge bei der Reduktion von Silberoxid tatsächlich ablaufen, haben wir folgende Untersuchungen vorgenommen:

Zum ersten haben wir die Abspaltung von Sauerstoff in einem inerten Gasstrom möglichst hoher Wärmeleitfähigkeit also Helium, verfolgt. Wir sind dabei zu dem selben Ergebnis gekommen wie Lagier et al.¹⁷ im Jahre 1968, die den Silberoxid-Zerfall mit der Emanier-Methode verfolgt haben. Wie der Abb. 4 entnommen werden kann, verläuft die Sauerstoff-Abspaltung in zwei deutlich abgesetzten Stufen, wobei die erstere, kleinere, ihr Umsatz-Maximum bei etwa 470 K hat und das zweite Maximum bei etwa 670 K liegt. Zumindest in Helium setzt die direkte Abspaltung also erst richtig ein, wenn die Reduktion schon weitgehend abgeschlossen ist.

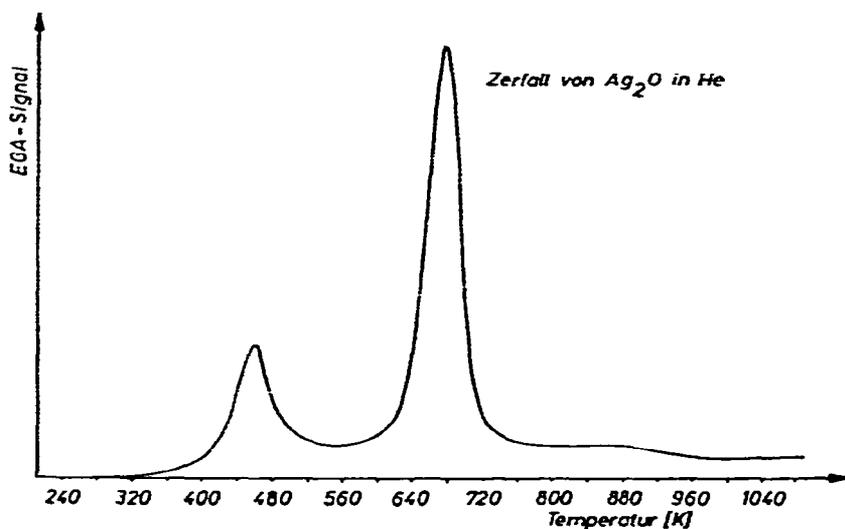


Abb. 4. Zerfall von Silberoxid in Helium. EGA-Apparatur von Netzsch/Selb; Aufheizrate 5 K min^{-1} , Gasmengenstrom 35 ml min^{-1} .

Dass der zweite im EGA-Kurvenzug auftretende Peak nicht mit einer direkten Sauerstoff-Abspaltung in Zusammenhang zu bringen ist, ergibt sich auch aus der thermogravimetrischen Verfolgung der Reduktion von Silberoxid durch Wasserstoff. Hierbei erhält man nur einen einzigen Peak, der wiederum praktisch sofort bei Zimmertemperatur einsetzt, sein Maximum bei etwa 390 K besitzt und bei etwa 420 K abgeschlossen ist. Weiter tritt dann bei 440 K eine geringe, im Signal der Differentialthermogravimetrie deutlicher erkennbare Unruhe auf, bei der auch

negative Werte auftreten. Das simultan aufgenommene Signal der Differenzthermoanalyse zeigt völlig synchron zur Gewichtsabnahme einen schwachen, ebenfalls exothermen Peak. Das heisst also, die Entfernung des Sauerstoffs erfolgt fast ausschliesslich im ersten Schritt und der zweite Peak im Gasetektionssignal kann nicht in der Weise vom Sauerstoff herrühren, wie dies nach dem Zweistufen-Mechanismus gefordert wird. Gegen diesen Mechanismus spricht auch, dass die anfängliche Wasserstoff-Anlagerung eigentlich auf der Thermowaage erkennbar sein müsste, was bei Silberoxid jedoch nicht der Fall ist. Die Untersuchungen von Dollimore und Rickett¹⁸ über die Reduktion von Molybdän(VI)-oxid zeigen jedoch, dass ein solcher Mechanismus grundsätzlich in Erwägung zu ziehen ist.

Das Freiwerden von im Silber in Lösung gegangenen Wasserstoff kann man bei dem zweiten EGA-Peak ebenfalls ausschliessen, da die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur noch weiter zunimmt. Silberoxid, an dem Wasserstoff physisorbiert sein kann, liegt bei diesen Temperaturen nicht mehr vor.

Wir vermuten deshalb, dass dieser Peak auf die Zersetzung von bei der Reduktion entstandenem Silberhydrid zurückzuführen ist. Die Angaben über Silberhydrid, dessen Nichtexistenz nicht belegt ist, sind in der Literatur nur spärlich und meist älteren Datums; am ehesten ist hier noch eine Arbeit von Pietsch und Seufferling¹⁹ zu nennen. Deren Beobachtungen über Zersetzungsdruck und Beständigkeit gegenüber Wasserstoff widersprechen an keiner Stelle unseren Ergebnissen. Auch der von uns beobachtete schwach exotherme Zerfall ist unserer Ansicht nach kein Widerspruch zu der von den genannten Autoren beobachteten exothermen Bildung aus Silber und atomarem Wasserstoff.

Unsere derzeitigen Bemühungen zielen einmal darauf ab, grössere, greifbare Mengen des vermuteten Hydrids abzufangen, um sie charakterisieren zu können, zum anderen soll mit selektiven Absorbentien das Nichtauftreten von elementarem Sauerstoff belegt werden.

6. VERWENDUNG SELEKTIVER ABSORBENTIEN BEI DEN GASANALYTISCHEN METHODEN

Ein weiterer Vorteil der Gasanalytischen Methoden, EGA, auch gegenüber der Differentialthermogravimetrie, ist, dass es mit Hilfe selektiver Absorbentien gelingt, die einzelnen sich überlappenden Stufen von sequentiellen Zerfallsreaktionen zu trennen. Eine qualitative Erfassung der einzelnen Reaktionskomponenten ist dabei in den meisten Fällen möglich. Etwas schwieriger ist es, eine einzelne Komponente auch quantitativ so zu erfassen, dass die strenge Korrelation zwischen Messwert und Reaktionsgeschehen erhalten bleibt. Bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmassnahmen gelingt so mit gutem Erfolg die spezifische Registrierung von Ammoniak und Kohlendioxid neben Wasser dadurch, dass man das Wasser vor dem Eintritt in den Detektor durch ein mit festem Natriumhydroxid bzw. Calciumchlorid gefülltes Absorptionsfilter entfernt. Festes Natriumcarbonat lässt von einem Chlorwasserstoff/Wasser-Gemisch nur das Wasser, wiederum ohne Beeinflussung der Momentankonzentration passieren. In anderen Fällen treten dabei jedoch zum Teil über-

raschende Schwierigkeiten auf; so gelingt es beispielsweise mit keinem der üblichen Trockenmittel aus einem Chlorwasserstoff/Wasser-Gemisch das Wasser ohne gleichzeitige Verminderung der Chlorwasserstoff-Konzentration zu entfernen. Ganz offensichtlich lösen sich in dem festgehaltenen Wasser grössere Mengen der anderen Komponente¹⁶.

Diesbezügliche Versuche sind beim Problem der Silberoxid-Reduktion im Gange.

7. SCHLUSSBETRACHTUNG

Die ursprüngliche Zielsetzung bei unseren Untersuchungen war, durch Gasanalytische Methoden mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitszellen den Umsatz/Temperatur-Zusammenhang bei der Reduktion von Metalloxiden zu erfassen. In den allermeisten Fällen hat sich dies auch als möglich erwiesen und wir können die dabei erhaltenen Daten für die kinetische Analyse weiterverwenden. Im Falle vom Silberoxid mussten wir jedoch aus den Abweichungen von den normalerweise einwaagenproportionalen Messwerten den Schluss ziehen, dass Besonderheiten im Reaktionsmechanismus der Reduktion die Konstanz des Gasmengenstroms stören. In diesem Falle sind die Messdaten zwar für die kinetische Analyse unbrauchbar, dafür hat man jedoch von dem Detektor Wärmeleitfähigkeitszelle Hinweise auf etwaige Zwischenstufen erhalten.

LITERATUR

- 1 K. H. van Heck, *Dissertation* Tübingen, 1965.
- 2 D. Krug, *Habilitationsschrift*, Tübingen, 1971.
- 3 K. H. van Heck und H. Jüntgen, *Ber. Bunseng.*, 72 (1968) 1223.
- 4 G. Gyulai und E. J. Greenhow, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 239.
- 5 A. Broido und F. W. Williams, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 245.
- 6 B. M. Borham und F. A. Olson, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 345.
- 7 W. Frankvoort und W. R. Dammers, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 5.
- 8 W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 5 (1973) 225.
- 9 D. Carpenter und W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 8 (1974) 3.
- 10 Eigene, noch unveröffentlichte Arbeiten.
- 11 D. Krug, *Chem.-Ing.-Techn.*, 46 (1974) 839.
- 12 D. Schultze, *Differentialthermoanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969, S. 88 ff.
- 13 W. Lodding, *Gas Effluent Analysis*, Dekker, New York, 1967.
- 14 L. E. Nesbitt und W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 85.
- 15 Persönliche Mitteilung von J. Hitchcock anlässlich der 4. ICTA in Budapest.
- 16 W. Hädrich, *Zulassungsarbeit*, Tübingen, 1974.
- 17 J.-C. Lagier, P. Bussière und M. Prettre, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 267 (1968) 277.
- 18 D. Dollimore und Rickett, *Thermal Analysis, Proceedings 3rd ICTA, Daros, 1971*, Vol. 2, S. 43.
- 19 E. Pietsch und F. Seufferling, *Naturwissenschaften*, 19 (1931) 573.