

DIFFERENTIAL-MIKROKALORIMETRISCHE ANALYSE VON FESTKÖRPERREAKTIONEN

GÜNTER SCHÖN und REINHARD SCHMIDT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1
(B.R.D.)*

(Eingegangen am 8 Februar 1985)

ABSTRACT

This paper describes the possibility of measuring the kinetics of solid-state reactions by means of differential microcalorimetry. The instantaneous mass of a substance exhibiting a phase transition of known specific enthalpy can be determined by a quantitative calorimetric measurement. Thus, it should be possible to carry out periodic experiments with suitably sensitive equipment on a reaction system aiming at the mass determination of the decreasing initial components or the increasing product phase. However, reversible phase transitions in the reaction system must be provided. This work particularly describes experiments on the reaction $2\text{AgI} + \text{HgI}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{HgI}_4$. Data from optical measurements are compared to those obtained from calorimetric experiments. Moreover, the discussion also contributes to the question of non-stoichiometry of the product Ag_2HgI_4 .

ZUSAMMENFASSUNG

Im vorliegenden Artikel wird die Möglichkeit beschrieben, die Kinetik von Festkörperreaktionen mittels Differential-Mikrokalorimetrie zu bestimmen. Durch quantitative kalorimetrische Messungen an Phasenumwandlungen eines Stoffes lässt sich die momentane Masse dieser Substanz ermitteln, wenn ihre spezifische Umwandlungsenthalpie bekannt ist. Mit hinreichend genauen Messapparaturen ist es daher möglich, wiederholt während der Reaktionszeit in einem Reaktionssystem Eduktverbrauch bzw. Produktzunahme zu messen. Vorausgesetzt werden geeignete reversible Phasenumwandlungen im Reaktionssystem.

Die Arbeit beschreibt hierzu eine Untersuchung an der Reaktion $2\text{AgI} + \text{HgI}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{HgI}_4$. Optische Messungen werden zum Vergleich herangezogen. In der abschliessenden Diskussion wird daneben auch auf die Frage möglicher Nicht-Stöchiometrien im Produkt eingegangen.

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Festkörperreaktionen sind Reaktionen, bei denen mindestens ein Edukt ein Festkörper ist und mindestens ein Produkt als feste Phase entsteht [1–4]. In sehr vielen technischen Anwendungen nutzt man derartige Reaktionen aus und ihre Bedeutung nimmt weiterhin stark zu. Als Beispiel sei auf die

Herstellung moderner Halbleiter hingewiesen, wo insbesondere Verbindungen mit dem Grundelement Silizium wichtig sind. In theoretischen Arbeiten findet sich eine umfangreiche Beschreibung der den Festkörperreaktionen zugrundeliegenden Mechanismen, die zum Teil schon früh bekannt waren [3,5–8]. In ihrem umfassenden Artikel über die Analyse von Festkörperreaktionen stellen Tamhankar und Doraiswamy [4] allerdings fest, dass es bisher nur relativ wenige Ansätze gibt, Festkörperreaktionen experimentell zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit soll daher ein neuer Beitrag zu dieser Thematik geleistet werden.

Festkörperreaktionen werden entscheidend von der Diffusion der beteiligten Ionen, Atome oder Moleküle in der festen Phase getragen. Hieraus folgt bereits, dass Festkörperreaktionen temperaturabhängig sind und im allgemeinen infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeiten sehr langsam ablaufen. Betrachtet man als Ziel der Untersuchung von Festkörperreaktionen die Bestimmung ihres zeitlichen Ablaufs, dann bieten sich verschiedene Möglichkeiten der Messung an (vgl. Lit. 4):

(i) Zu bestimmten Zeitpunkten wird dem zu untersuchenden Reaktionssystem eine Probe entnommen, die hinsichtlich der Edukte und Produkte analysiert wird. Dieses Verfahren stört jedoch das Gesamtsystem, indem es seine Grösse verändert, und ist ausserdem in vielen Fällen gar nicht möglich.

(ii) Mit Inhibitoren führt man im Reaktionssystem einen Reaktionsabbruch durch und analysiert anschliessend das Gesamtsystem. Zur Ermittlung der Reaktionskinetik auf diesem Wege werden viele gleichartige Probensysteme gebraucht, die nacheinander zu untersuchen sind. Insbesondere die Forderung nach Reproduzierbarkeit kann hier zu Problemen führen.

(iii) Messung physikalischer Eigenschaften während der Reaktion und Rückschluss von den Messdaten auf die Reaktionskinetik. Hierbei können sowohl zeitkontinuierlich als auch zeitdiskret Messwerte gewonnen werden. Ausserdem findet kein direkter Eingriff in das Probensystem statt, und alle Messungen erfolgen an einer einzigen Probe. In unserer Arbeit haben wir diesen Weg verfolgt und betrachten insbesondere Messungen von

- (a) thermodynamischen Eigenschaften
- (b) elektrodynamischen Eigenschaften
- (c) optischen Eigenschaften

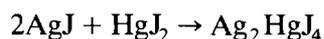
2. ZIELSETZUNG UND PROBENSYSTEM

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Möglichkeit, die Kinetik von Festkörperreaktionen anhand quantitativer, differential-mikrokalorimetrischer Messungen von Phasenübergangsenthalpien zu untersuchen. Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich mit quantitativen Resultaten optischer Beobachtungen direkt vergleichen. An anderer Stelle [9] beschreiben wir darüber hinaus Messungen mit der dielektrischen Spektroskopie [10], die an der ausgewählten Reaktion durchgeführt wurden.

Ausgangspunkt für den Versuch, die Kinetik von Festkörperreaktionen mittels differential-mikrokalorimetrischer Messungen von Phasenumwandlungswärmen zu bestimmen, ist die Überlegung, dass sich der Verbrauch von Edukten bzw. die Entstehung von Produkten in einer Reaktion in der Abnahme bzw. Zunahme von Phasenumwandlungswärmen zeigt. Liegt in mindestens einer der beteiligten Substanzen eine reversible Phasenumwandlung vor, dann können wiederholte Messungen an dieser Umwandlung auf die zeitliche Umsatzrate führen. Ist ΔH^0 die betreffende spezifische Umwandlungsenthalpie (cal g^{-1}), dann findet man aus einer kalorimetrischen Messung, die das Ergebnis ΔH (cal) gebracht hat, die momentane Substanzmasse $\Delta H/\Delta H^0$. Erfolgt die Messung an einer Eduktphase, so werden die Messwerte mit der Zeit abnehmen, bis die Anfangseinwaage verbraucht ist ($\Delta H_e = 0$) oder die Resteinwaage nicht weiter reagieren kann ($0 < \Delta H_e < \Delta H_a = \text{Anfangswärmetönung}$). Voraussetzung zur differential-mikrokalorimetrischen Messung ist dabei, dass im Probensystem keine zweite Phasenumwandlung vorkommt, deren Umwandlungstemperaturbereich mit dem der ersten Umwandlung überlappt. Es wäre in einem solchen Fall nicht mehr möglich, die beiden thermischen Effekte quantitativ im Meßsignal voneinander zu trennen.

Optische Messungen zur Ermittlung der Kinetik einer Festkörperreaktion können als Schichtdickenmessung an aufeinandergepressten Eduktsystemen durchgeführt werden. Verfolgt wird hierbei entweder die Eduktabnahme oder die Produktzunahme. Hierzu sind verschiedenfarbige Substanzen notwendig oder zumindest Stoffe, deren Brechungsindexdifferenz ausreicht, verschiedene Phasen zu unterscheiden.

In der Klasse der festen Ionenleiter findet man Vertreter, die geeignete Voraussetzungen zur Durchführung des skizzierten Messprogramms bieten. In unserer Arbeit haben wir uns auf die Verbindung Ag_2HgJ_4 konzentriert, die als Produkt in der Reaktion



entsteht. Ag_2HgJ_4 war früher bereits Gegenstand zahlreicher Arbeiten [11], ist aber auch in jüngster Zeit wieder untersucht worden [12–14]. Neben den hier dargestellten Experimenten bietet sich diese Substanz auch für Messungen mittels dielektrischer Spektroskopie an [9]. Die wesentlichen Eigenschaften von AgJ , HgJ_2 und Ag_2HgJ_4 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

3. THEORIE DER REAKTION $2\text{AgJ} + \text{HgJ}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{HgJ}_4$ [7]

Zimen et al. [17] haben Wagners [7] Annahme einer gegenläufigen Kationendiffusion (Ag^+ und Hg^{2+}) im Produkt Ag_2HgJ_4 durch Selbstdiffusionsversuche nachgewiesen. In Abb. 1 sind die entsprechenden Diffusionskoeffizienten als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen.

TABELLE 1

Einige Eigenschaften von AgJ [15], HgJ₂ [16] und Ag₂HgJ₄ [11] (NTP = Nieder-temperaturphase, HTP = Hochtemperaturphase, die Leitfähigkeit σ ist in der Dimension $1/\Omega\text{cm}$ angegeben)

Substanz	Eigenschaft	NTP	HTP
AgJ	Umwandlungspunkt	β -AgJ 147°C	α -AgJ
	Struktur	hexagonal	kubisch (BCC)
	Farbe	weisslich gelb	leuchtend gelb
	Leitfähigkeit σ	10^{-5}	
HgJ	Umwandlungspunkt	β -HgJ 127°C	α -HgJ ₂
	Struktur	tetragonal	rhombisch
	Farbe	scharlachrot	gelb
	Leitfähigkeit σ	10^{-12}	
Ag ₂ HgJ ₄	Umwandlungspunkt	β -Ag ₂ HgJ ₄ 45–52°C	α -Ag ₂ HgJ ₄
	Struktur	tetragonal	ZnS-Typ (FCC)
	Farbe	gelb	orangerot
	Leitfähigkeit σ	10^{-6}	10^{-3}

Für die gewählte Reaktionstemperatur von 65°C (vgl. auch Abschnitt 5.1.1) ergibt sich ein Unterschied von mehr als zwei Zehnerpotenzen für die Diffusionskoeffizienten des langsameren Hg²⁺-Ions und des schnelleren Ag⁺-Ions. Dieser Sachverhalt wird auch gestützt durch die sehr unterschiedlichen Überführungszahlen der beiden Ionen: $t(\text{Ag}^+) = 0,94$ und $t(\text{Hg}^{2+}) = 0,06$ [11,18]. Eine Diffusionsbeteiligung des Anions J⁻ kann für diese Reaktion ausgeschlossen werden [19,20].

Die Abb. 2 zeigt auf dieser Basis schematisch den Mechanismus der untersuchten Reaktion: Die an den Produktgrenzen 1 und r ankommenden Ionen Hg²⁺ und Ag⁺ reagieren dort unter Vergrößerung der Produktschicht. Unter der Annahme stöchiometrischer Reaktion * lassen sich dann zwei

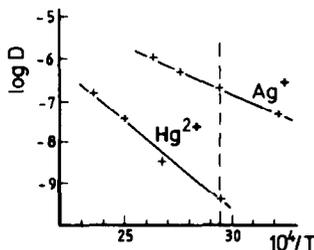


Abb. 1. Selbstdiffusion von ¹¹¹Ag- und ²⁰³Hg-Ionen in Ag₂HgJ₄ nach Zimen et al. [17].

* Leute und Schröder [12] haben kürzlich das System unter der Annahme nicht-stöchiometrischer Reaktion untersucht (vgl. Abschnitt 6 und [21]).

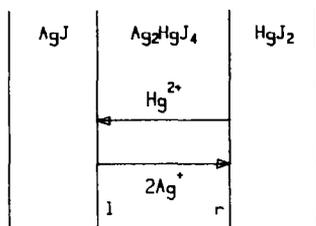
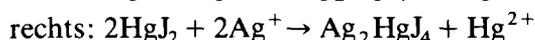
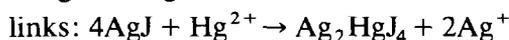


Abb. 2. Schematisch dargestellter Reaktionsmechanismus.

Teilgleichungen formulieren



Da das Hg^{2+} -Ion das langsamer diffundierende Teilchen ist, wird es die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, denn die Ionenströme $j(\text{Hg}^{2+})$ und $j(\text{Ag}^+)$ sind über die Bedingung lokaler Elektroneutralität gekoppelt

$$2\vec{j}(\text{Hg}^{2+}) = -\vec{j}(\text{Ag}^+) \quad (1)$$

Aus einer entsprechenden mathematischen Betrachtung gewinnt man schließlich für die Schichtdickenzunahme den Ausdruck

$$\frac{dl}{dt} = -2V_m j(\text{Hg}^{2+}) \quad (2)$$

wobei V_m das Molvolumen des Produktes ist. Zur Integration dieser Gleichung hat man zu beachten, dass der Ionenstrom $j(\text{Hg}^{2+})$ selbst noch von der Schichtdicke l des Produktes abhängt, sowie von der Differenz $\Delta\eta(\text{Hg}^{2+})$ des elektrochemischen Potentials für Hg^{2+} rechts und links des Produktes. Nach Wagner [7] gilt wegen $D(\text{Hg}^{2+}) \ll D(\text{Ag}^+)$ (s. Abb. 1) in Näherung

$$j(\text{Hg}^{2+}) = -\frac{2\langle D(\text{Hg}^{2+}) \rangle}{RTV_m} \frac{\Delta\mu(\text{HgJ}_2)}{l} \quad (3)$$

In dieser Gleichung bedeutet $\langle D(\text{Hg}^{2+}) \rangle$ den mittleren Diffusionskoeffizienten für das Hg^{2+} -Ion in der Produktschicht; er ist aus früheren Messungen von Tamberg [20] bekannt. Weiter ist $\Delta\mu(\text{HgJ}_2)$ die chemische Potentialdifferenz über diese Schicht. Mit Gl. (3) folgt aus (2) nach Integration

$$l = \sqrt{\frac{8\langle D(\text{Hg}^{2+}) \rangle \Delta\mu(\text{HgJ}_2)}{RT}} \sqrt{t} \quad (4)$$

Dies ist ein \sqrt{t} -Gesetz für das Schichtenwachstum des Produktes in der betrachteten diffusionskontrollierten Reaktion. Die Wertepaare (t, l) aus einer Messung liegen auf einer Parabel. Die Umformung von Gl. (4) liefert die Beziehung

$$\Delta\mu(\text{HgJ}_2) = \frac{RT}{8\langle D(\text{Hg}^{2+}) \rangle} \frac{l^2}{t} \quad (5)$$

Das chemische Potential $\Delta\mu(\text{HgJ}_2)$ ist also bei einer vorgegebenen Reaktionstemperatur T aus den Messdaten I und t berechenbar, wenn der Diffusionskoeffizient bekannt ist.

In Gleichung (3) ist der durch

$$k = \frac{2 \langle D(\text{Hg}^{2+}) \rangle \Delta\mu(\text{HgJ}_2)}{RTV_m} \quad (6)$$

gegebene Anteil zur Berechnung des Quecksilberionenstromes eine von der speziell gewählten Geometrie (Schichtdicke und Querschnitt) unabhängige Grösse mit der Dimension ($\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$). Allgemein wird k als "rationelle Reaktionskonstante" bezeichnet. Ihr Wert gibt in der hier notierten Form den molaren Umsatz von Hg^{2+} -Ionen pro Sekunde für den Querschnitt $q = 1 \text{ cm}^2$ und die Schichtdicke $l = 1 \text{ cm}$ an. Hat man nach Gl. (5) die Grösse des Potentials $\Delta\mu(\text{HgJ}_2)$ bestimmt, so ist auch k nach Gleichung (6) bekannt.

4. APPARATUR UND EICHUNG

Das zur Messung benutzte Differential-Kalorimeter ist eine kommerzielle Anlage der Firma Linseis (Selb, B.R.D.). Ein einstellbarer Regler erlaubt Aufheizgeschwindigkeiten im Bereich $0,1$ bis $100^\circ\text{C min}^{-1}$. Die elektronische Messeinrichtung der Apparatur, deren schematischer Schnitt in Abb. 3 wiedergegeben ist, haben wir um eine rechnergesteuerte, digitale Datenerfassung erweitert, die bereits früher beschrieben wurde [22] *. Ferner stellten wir dort eine neue Methode zur software-gesteuerten statistischen Messdatenauswertung vor.

Zur Eichung der Apparatur haben wir einige von der ICTA empfohlene Standardsubstanzen herangezogen, an denen Schmelzpunktmessungen gemacht wurden. In Tabelle 2 sind die Substanzen angegeben, die zur Temperatureichung benutzt wurden. Jeder Schmelzpunkt ist fünfmal gemessen und die Ergebnisse der ermittelten Thermospannungen sind in Abb. 4 als Funktion der Schmelztemperatur aufgetragen worden. Ausserdem zeigt diese Abbildung ein Ausgleichspolynom zweiten Grades für alle Werte.

Neben der Temperatureichung ist auch die kalorimetrische Eichung der DMC-Anlage für das vorgesehene Untersuchungsprogramm erforderlich. Hierzu eigneten sich die in Tabelle 3 aufgeführten Substanzen mit ihren bekannten Schmelzenthalpien.

Liefert eine Eichmessung an einem Schmelzpunkt einen "Schmelzpeak"

* Wir weisen jedoch auf eine Softwareänderung zur Datenerfassung hin, die zur Vermeidung langer Blockierungszeiten des Rechners nützlich ist [21].

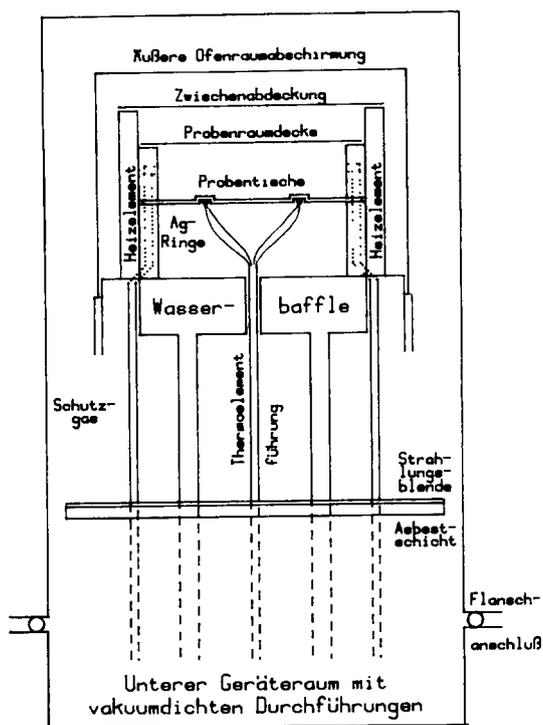


Abb. 3. Schematische Schnittzeichnung der benutzten DMC-Anlage. Nicht gezeigt sind die Heizelementanschlüsse, das Regelthermoelement und der Vakuumanschluß.

mit der Fläche A —ausgedrückt in der Dimension (mV s)—dann folgt die Eichkonstante K aus der Gleichung $KA = m\Delta H^0$, wobei m die Masse der eingesetzten Probe ist und ΔH^0 deren spezifische Schmelzenthalpie bedeutet. K ist im allgemeinen temperaturabhängig. Zur kalorimetrischen Eichung der Apparatur sind jeweils 5 verschiedene Proben der Eichsubstanzen be-

TABELLE 2

Zur Temperatureichung benutzte Standardsubstanzen [23]

Substanz	Reinheit	Umwandlung	Temperatur	Lieferant
Quecksilber	99,9995%	fest-flüssig	- 38,9°C	Linseis
Benzophenon	98,0%	fest-flüssig	48,2°C	Baker
Palmitinsäure	keine Angabe	fest-flüssig	62,5°C	Henkel
Phenanthren	98,0%	fest-flüssig	99,3°C	Baker
Kaliumnitrat	Suprapur	fest-fest	128,0°C	Merck
Indium	99,9995%	fest-flüssig	156,4°C	Linseis
Ammoniumchlorid	99,8%	fest-fest	183,1°C	Merck
Zinn	99,999%	fest-flüssig	231,9°C	Linseis
Blei	99,9995%	fest-flüssig	327,4°C	Linseis
Zink	99,99%	fest-flüssig	419,5°C	Linseis

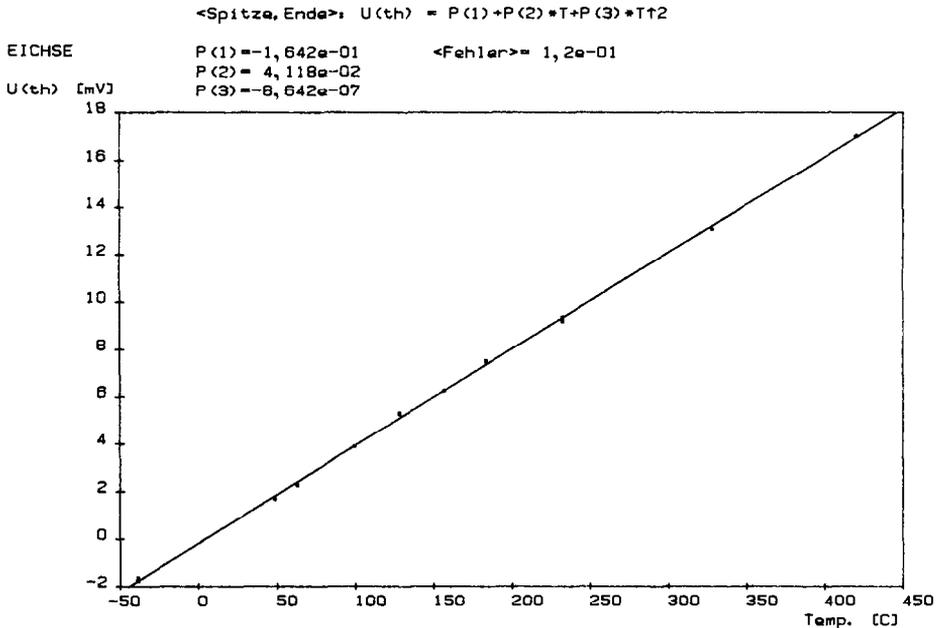


Abb. 4. Thermospannung als Funktion der Temperatur. Im Bild ist auch das berechnete Ausgleichspolynom gezeigt.

nutzt worden. Die Ergebnisse für K sind graphisch in Abb. 5 als Funktion der Schmelztemperatur dargestellt. Auch in dieses Bild ist ein Ausgleichspolynom zweiten Grades eingetragen, die ermittelten Polynomkoeffizienten sind über der Graphik aufgelistet.

Die Tatsache, dass Benzophenon berücksichtigt werden konnte, ist besonders bedeutsam im Hinblick auf die unten beschriebenen Messungen an Ag_2HgJ_4 . Der Schmelzpunkt von Benzophenon liegt mit $48,2^\circ C$ im Temperaturbereich der Phasenumwandlung des Silbertetrajodmerkurats (vgl. Tabelle 1).

TABELLE 3

Standardsubstanzen zur kalorimetrischen Eichung der DMC-Apparatur [23]. Die Reinheit der Substanzen ist in Tabelle 2 angegeben

Substanz	Schmelzpunkt	Schmelzenthalpie (cal g ⁻¹)
Benzophenon	48,2	23,5
Indium	156,4	6,79
Zinn	231,9	14,4
Blei	327,4	5,50
Zink	419,5	24,4

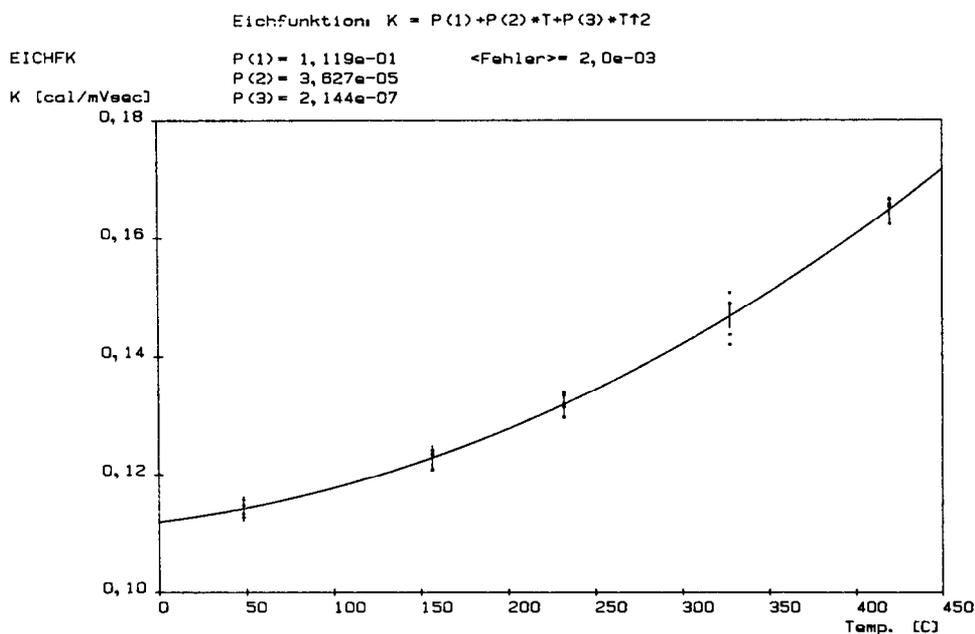


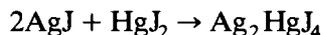
Abb. 5. Eichwerte K als Funktion der Temperatur. Die gezeichnete Funktion ist ein Ausgleichspolynom zweiten Grades.

5. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE AN DER REAKTION $2\text{AgJ} + \text{HgJ}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{HgJ}_4$

Im Abschnitt 5.1 wird zunächst die Probenpräparation für die durchgeführten Messungen beschrieben. Der Abschnitt 5.2 stellt anschliessend die Ergebnisse der differential-mikrokalorimetrischen Messungen vor. Ergebnisse optischer Messungen, die zur Kontrolle durchgeführt wurden, folgen kurz im Abschnitt 5.3.

5.1. Probenpräparation

Aus den pulverförmigen Edukten * wurden schichtförmige Proben hergestellt, wobei ausgehend von einer vorgegebenen Gesamtmasse der Probe stöchiometrische Einwaagen gemäss der Reaktionsgleichung



gemacht worden sind. Unter einem Druck von 7,5 bis 8 kbar wurde in jedem Falle zunächst AgJ gepresst. Dies geschah in einem Presszylinder von 5 mm innerem Durchmesser, in dem sich die Substanz zwischen zwei Stempeln mit hochpolierten ebenen Endflächen befand. Ohne die Probe aus dem Presszylinder zu nehmen, wurde auf diese Schicht die HgJ_2 -Lage in mehreren Schritten aufgedrückt. Die Pressdauer betrug immer 30 s.

* AgJ : 99,9% (Ventron), HgJ_2 : p.a. (Fluka).

5.1.1. Proben für DMC-Messungen

Bei der vorgesehenen Reaktionstemperatur von 65°C entsteht über AgJ keine nachweisbare Dampfphase [15], während über HgJ_2 eine Dampfphase mit einem Dampfdruck von $1,2 \times 10^{-3}$ Torr aufgebaut wird [16]. Als Folge hat man daher im Verlauf der Reaktion auch mit einem Stofftransport über die Gasphase zu rechnen. Zur Unterdrückung dieses Anteils an der Gesamtreaktion wird die Oberfläche jedes Doppelschichtpresslings mit transparentem Schutzlack versiegelt. Die Wahl dieser speziellen Oberflächenabdichtung beeinflusst wegen der begrenzten thermischen Stabilität des Lackes allerdings den Messtemperaturbereich zur Untersuchung der Reaktion. Sie ist mit massgebend für die Festlegung der oben angegebenen Reaktionstemperatur.

5.1.2. Proben für optische Messungen

Zur mikroskopischen Verfolgung des Produktschichtwachstums während der Reaktion ist es nötig, dünne Schnitte parallel zur Längsachse des Zweischichtpresslings herzustellen, die dann auf dem Heiztisch eines Mikroskopes getempert werden können. Dazu werden die Proben zunächst in Giessharzkörper eingebettet, den man bei Raumtemperatur in der Dunkelheit aushärten lässt. Unter diesen Bedingungen sind frisch bereitete Doppelschichtpresslinge über längere Zeit haltbar, es findet keine messbare Reaktion statt [11,12]. Nach dem Aushärten des Harzes lassen sich Probenschnitte mit einer minimalen Dicke von 0,5 mm herstellen. Auf die polierte Schnittfläche aufgesprühter transparenter Lack verhindert auch in diesen Experimenten den Substanztransport über die Gasphase.

5.2. DMC-Messungen

5.2.1. Messbedingungen

Die hergestellten Doppelschichtpresslinge der Edukte sind in den kalorimetrischen Messungen mit ihrer HgJ_2 -Seite auf einen Probentisch der DMC-Apparatur aufgelegt worden. Zum ungefähren Ausgleich der Wärmekapazitäten auf den Probentischen und um vergleichbare Wärmeleitungs-widerstände zu den Messthermoelementen zu erhalten, sind in allen Messungen HgJ_2 -Presslinge mit gleicher Masse wie die zu untersuchende AgJ/HgJ_2 -Schichtenprobe als Referenz eingesetzt worden *. Nach dem Tempern der Proben bei 65°C über vorwählbare Zeiten ist die Temperatur in der DMC auf 25°C abgesenkt worden, so dass das entstandene Ag_2HgJ_4 -Produkt in seiner Tieftemperaturmodifikation vorliegt. Wiederholte Messungen in dem Temperaturintervall von 30°C bis 60°C , in dem die Phasenumwand-

* Messungen mit AgJ-Presslingen als Referenzsubstanz zeigten geringfügig höhere Drift der ΔT -Basislinie und sind daher nicht weitergeführt worden.

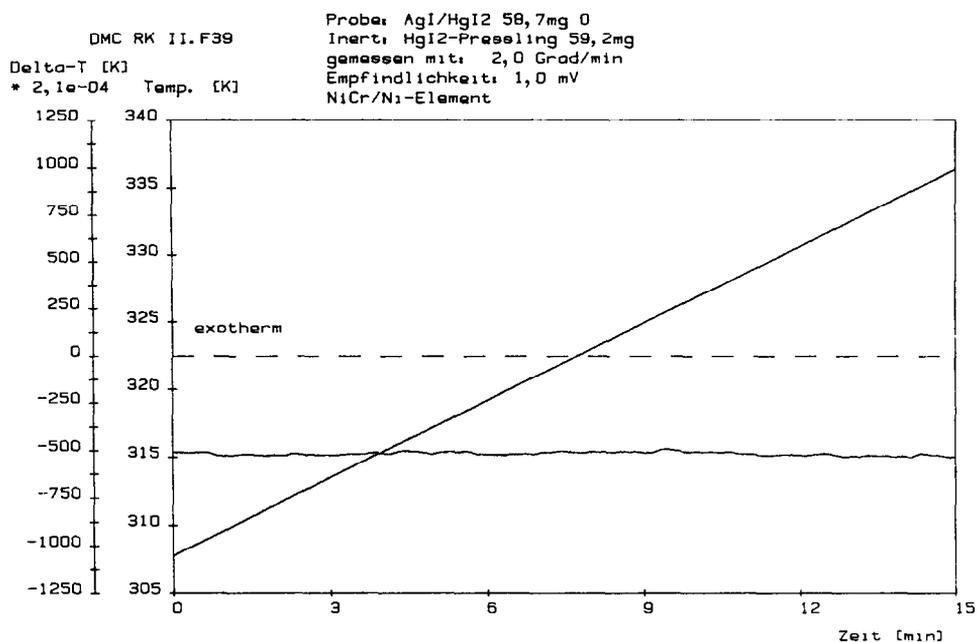


Abb. 6. DMC-Messung an einer 58,7 mg-Schichtprobe zur Zeit $t = 0$ min.

lung des Ag_2HgJ_4 liegt, sind auf diese Weise immer während des Aufheizens der Proben durchgeführt worden. Die Aufheizrate während der Messungen wurde mit 2°C min^{-1} einheitlich gewählt, des Messtemperaturintervall also in 15 min durchlaufen. Wegen der auftretenden Hysterese der α - β -Umwandlung [11] im Produkt Ag_2HgJ_4 und dem nicht-linearen Temperaturverlauf im DMC-Ofen in der Nähe der Raumtemperatur, erhält man bei absinkender Temperatur keine quantitativ auswertbaren Messungen.

5.2.2. Messergebnisse

Abbildung 6 zeigt, dass an einer frisch präparierten Probe der Einwaage 58.7 mg die Phasenumwandlung des darzustellenden Produkts Ag_2HgJ_4 nicht nachzuweisen ist. In der nach 123 Minuten folgenden Messung * ist schon der thermische Effekt der Umwandlung von β - Ag_2HgJ_4 zu α - Ag_2HgJ_4 messbar (Abb. 7), das heisst, Produktbildung ist erfolgt. An diesem Ergebnis lässt sich die hohe Empfindlichkeit der kalorimetrischen Messung bei der Verfolgung des Reaktionsablaufs abschätzen. Produktschichtdicken um $100 \mu\text{m}$ (Produktmasse ~ 10 mg) in der Mitte des Probenpresslings rufen bereits sehr deutliche Messsignale hervor. Nach einer zweiten Temperperiode, also doppelter Reaktionszeit, ist diese Phasenumwandlung mit grösserer Wär-

* Als Reaktionszeit wurde nur die Temperzeit bei 65°C gerechnet. Unterhalb von etwa 50°C findet keine merkliche Reaktion statt.

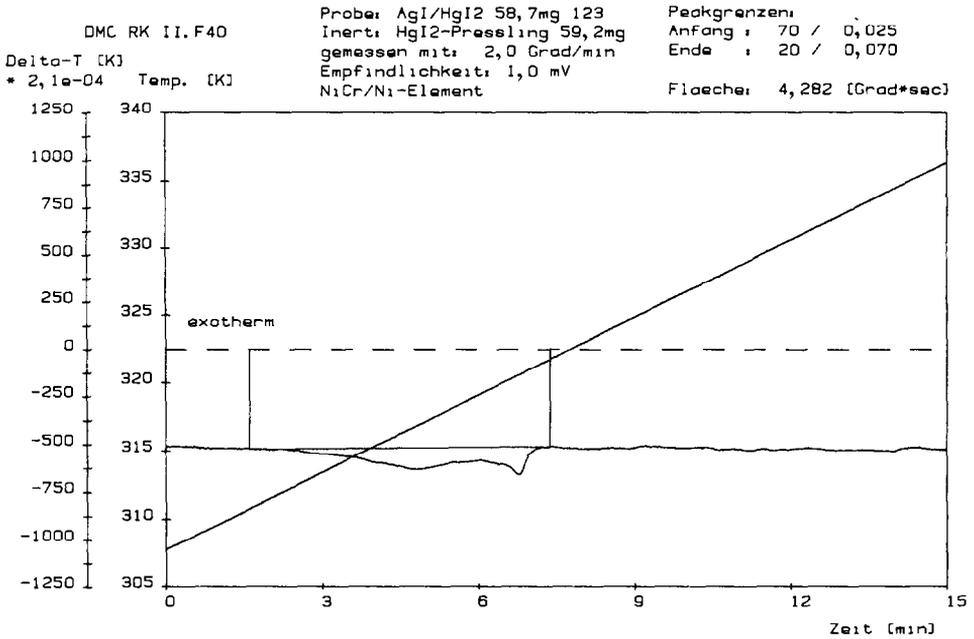


Abb. 7. DMC-Messung an einer 58,7 mg-Schichtprobe nach 123 min Reaktionszeit.

metönung messbar (Abb. 8). Die folgenden Messungen zeigen weiterhin anwachsende Phasenumwandlungswärmen entsprechend dem Fortschreiten der Reaktion. Tabelle 4 fasst alle gefundenen Peakflächenwerte mit der zugehörigen Reaktionszeit zusammen. In den Messungen 17–21 werden die Flächenwerte, also die gemessenen Umwandlungswärmen, konstant, was dem Abschluss der Reaktion zuzuschreiben ist (s. unten). Abbildung 9 zeigt das Ergebnis der letzten Messung (Nr. 21). Alle Messungen weisen überdies eine Doppelstruktur im registrierten ΔT -Signal auf. Sie deutet auf zwei Teilprozesse während der Umwandlung hin und steht mit früheren Ergebnissen in Einklang [11,18,24,25]. Die mit der statistischen Peakgrenzenermittlung gefundenen Temperaturdaten aller Einzelmessungen führen auf die Mittelwerte

Peakanfang: $(311,2 \pm 0,7 \text{ K})$

Peakspitze: $(321,7 \pm 0,8 \text{ K})$

Peakende: $(323,2 \pm 0,9 \text{ K})$

Der Extrempunkt oder die Peakspitze des ΔT -Signals wird dem zweiten Peakteil entnommen, wo die höchsten gemessenen ΔT -Werte auftreten.

Definiert man nun als Umwandlungspunkt die Temperaturmitte zwischen Peakspitze und Peakende des ΔT -Signals, so liefert die vorgestellte Messung die Umwandlungstemperatur $T_u = 322,5 \text{ K}$ ($= 49,3^\circ\text{C}$). Dieses Ergebnis liegt in dem oben angegebenen Intervall beobachteter Umwandlungstemperaturen für Ag_2HgJ_4 (s. Tabelle 1).

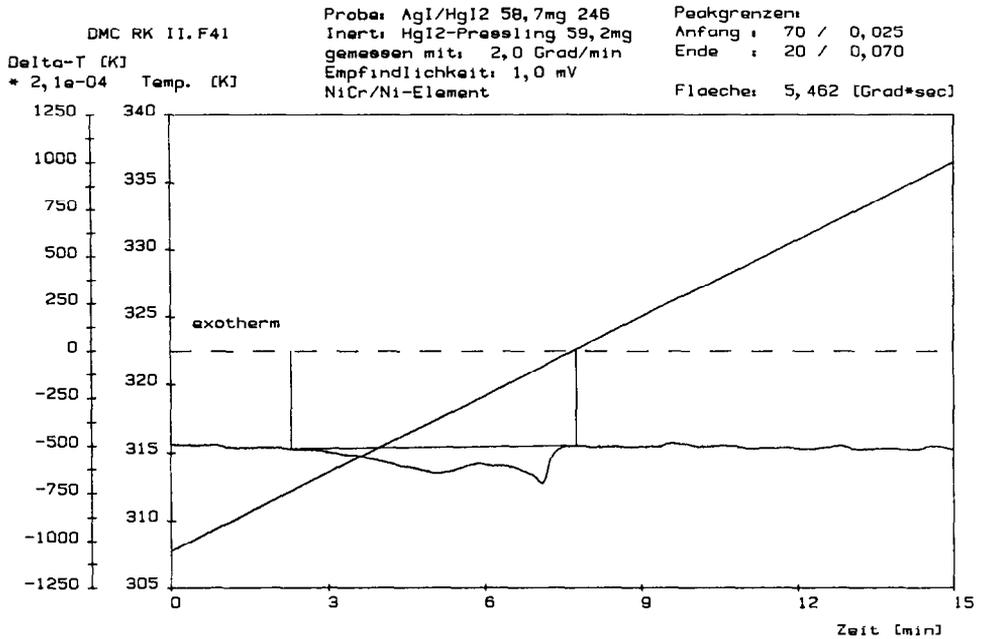


Abb. 8. DMC-Messung nach 246 min Reaktionszeit.

TABELLE 4

Peakflächenzunahme für die Phasenumwandlung $\beta\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4 \rightarrow \alpha\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ als Funktion der Reaktionszeit

Messungsnr.	Reaktionszeit (min)	Peakfläche ($^{\circ}\text{C s}$)
1	0	0
2	123	4,282
3	246	5,462
4	369	6,701
5	492	7,578
6	614	8,104
7	737	9,008
8	861	9,825
9	983	10,331
10	1106	10,989
11	1230	11,667
12	1353	12,423
13	1476	12,408
14	1989	15,333
15	2412	17,299
16	2835	18,314
17	3258	19,167
18	3680	19,297
19	4105	19,679
20	4527	18,976
21	4950	19,158

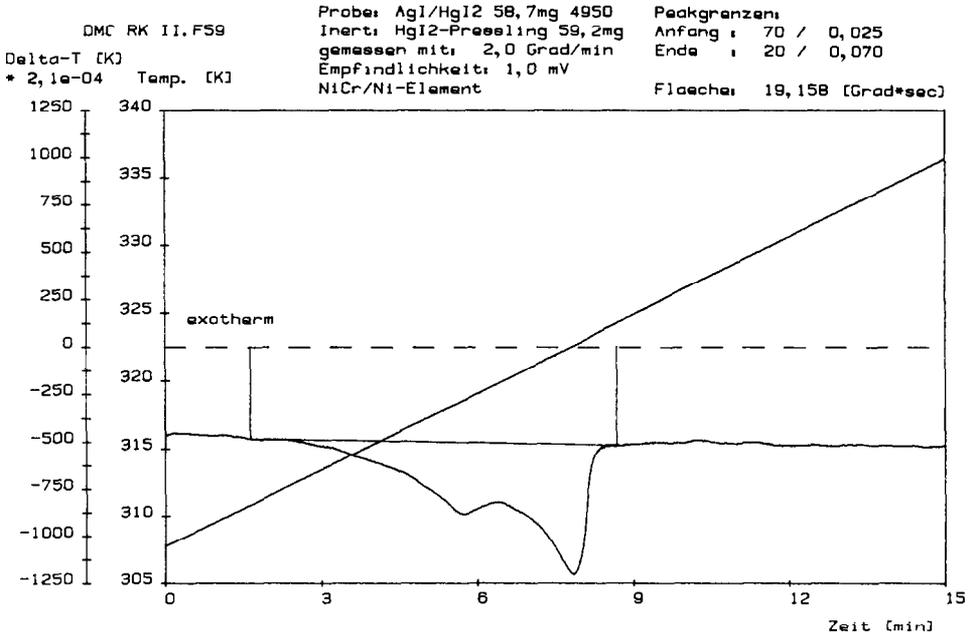


Abb. 9. DMC-Messung an einer 58,7 mg-Schichtprobe zur Zeit $t = 4950$ min.

Die Abb. 10 enthält die graphische Auftragung aller gefundenen Peakflächen A gegen die Reaktionszeit t . Ferner ist in diesem Bild gezeigt, dass sich ein \sqrt{t} -Gesetz an die ersten Flächenmesswerte (Daten aus den Messungen 1–16, Tabelle 4) anpassen lässt. Geht man von der allgemeinen Form $A = P(l)\sqrt{t}$ aus, so ergibt sich die unbekannte Parabelöffnung $P(l)$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Ihren Wert entnimmt man dem Bild als $P(l) = 4,370 \times 10^{-2}$. Der mittlere relative Fehler zwischen berechneten Werten und Messwerten wird damit 2,8%.

5.2.3. Auswertung

Mittelt man die aus den letzten Messungen (17–21) der vorgestellten Messreihe resultierenden Peakflächen, so erhält man den Wert $A = (19,255 \pm 0,263)$ K s. Zusammen mit dem kalorimetrischen Eichwert $K = 4,415 \times 10^{-3}$ cal K⁻¹ s⁻¹ folgt dann für die in der Phasenumwandlung umgesetzte Wärmemenge

$$\Delta H = (85,01 \pm 1,16) \times 10^{-3} \text{ cal}$$

Da die spezifische Umwandlungswärme $\Delta H^0 = 1,45$ cal g⁻¹ ist [11,26], findet man die Produktmasse

$$m(\text{Ag}_2\text{HgJ}_4) = (58,63 \pm 0,80) \times 10^{-3} \text{ g}$$

Dieser Wert stimmt sehr genau mit der vor Experimentbeginn gewogenen Probenmasse (58,7 mg) überein. Die Auswaage der Probe nach dem Experi-

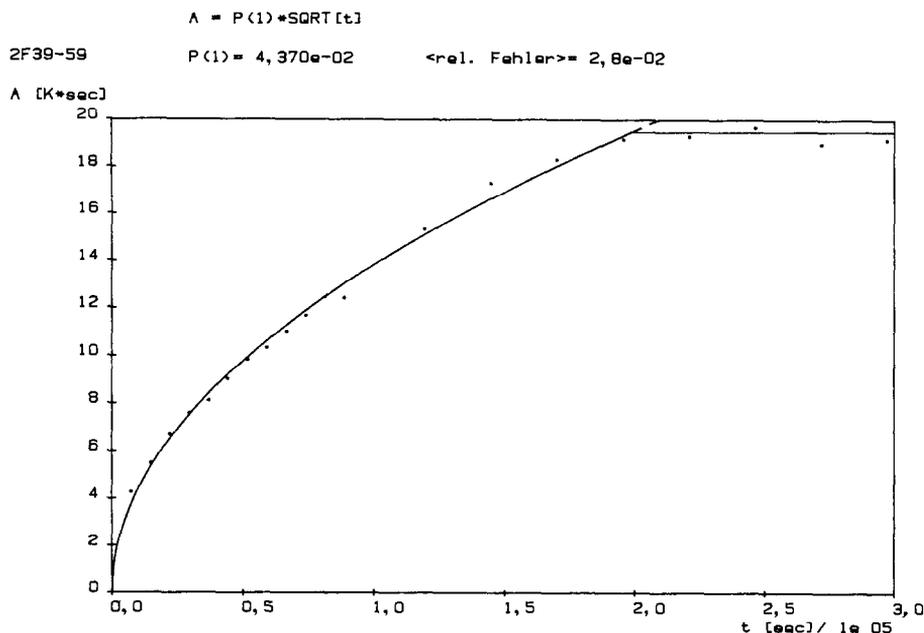


Abb. 10. Flächenmesswerte als Funktion der Zeit t . Die eingetragene Funktion ist ein \sqrt{t} -Gesetz für die ersten 16 Datenpaare.

ment betrug 58,3 mg, sie liegt damit nur um 0,6% unter dem kalorimetrisch gefundenen Wert. Dies bestätigt den vollständigen Reaktionsabschluss.

Die Grösse l der Produktschichtdicke ist auf folgendem Wege aus den kalorimetrischen Messergebnissen zu berechnen: Es sei V das Produktvolumen bei dem Querschnitt q und weiter m und ρ Masse und Dichte des Produkts. Dann gilt

$$l = \frac{V}{q} = \frac{m}{\rho q}$$

Die momentane Masse m lässt sich aus einer kalorimetrischen Messung, die als Ergebnis die Umwandlungswärme ΔH liefert, durch $m = \Delta H / \Delta H^0$ berechnen (s. oben 2). ΔH wird dabei aus der direkt gemessenen Peakfläche A und der kalorimetrischen Eichkonstanten K der Apparatur bestimmt, $\Delta H = KA$. Also hat man das Ergebnis

$$l = \frac{KA}{\rho q \Delta H^0}$$

Setzt man dies in Gleichung (4) ein und löst nach A auf, so gilt folgende Form des \sqrt{t} -Gesetzes

$$A = \left(\frac{\rho q \Delta H^0}{K} \sqrt{\frac{8 \langle D(\text{Hg}^{2+}) \rangle \Delta \mu(\text{HgJ}_2)}{RT}} \right) \sqrt{t} \quad (7)$$

Hier ist der in Klammern gesetzte Vorfaktor, die Parabelöffnung, identisch mit dem in Abb. 10 angegebenen Parameter $P(l)$. Da alle Größen zur Berechnung der Parabelöffnung nach Gleichung (7) bekannt sind, lässt sich das unbekannte Diffusionspotential $\Delta\mu(\text{HgJ}_2)$ bestimmen

$$\Delta\mu(\text{HgJ}_2) = \left(\frac{P(l)K}{\rho q \Delta H^0} \right)^2 \frac{RT}{8 \langle D(\text{Hg}^{2+}) \rangle} \quad (8)$$

Die in der Produktphase entstandenen Mikrokristallite, deren Beiträge zur Phasenumwandlungswärme in der DMC gemessen werden, haben in der $\beta\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ -Phase die röntgenographische Dichte $\rho = 6,24 \text{ g cm}^{-3}$ [11]. Mit den gegebenen experimentellen Parametern $q = 0,196 \text{ cm}^2$ und $\Delta H^0 = 1,45 \text{ cal g}^{-1}$ sowie dem aus den Messergebnissen berechneten Wert $P(l) = 4,370 \times 10^{-2} \text{ K sec}^{1/2}$ ergibt sich für die Reaktionstemperatur $T = 338,2 \text{ K}$ das Potential $\Delta\mu(\text{HgJ}_2)$ nach Gleichung (8) zu

$$\Delta\mu(\text{HgJ}_2) = 8,10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dabei ist $\langle D(\text{Hg}^{2+}) \rangle = 5,517 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ aus der Tambergischen Formel [20] berechnet und in Gleichung (8) eingesetzt worden.

Aus diesem Ergebnis für das chemische Potential $\Delta\mu(\text{HgJ}_2)$ ist nun auch die rationelle Geschwindigkeitskonstante nach Gleichung (6) zu bestimmen. Für V_m ist dabei das Molvolumen der Hochtemperatur- α -Phase einzusetzen. Da die röntgenographische Dichte dieser Phase $\rho_\alpha = 5,89 \text{ g cm}^{-3}$ ist [11], findet man $V_m = 156,87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ *. Für die Geschwindigkeitskonstante K berechnet man daher aus der Messung den Wert

$$k(\text{Hg}^{2+}) = 2,03 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

5.2.4. Kontrollmessungen

Zur Überprüfung der dargestellten Messung sind Kontrollmessungen durchgeführt worden. Sie haben die Ergebnisse zur Peakgrenzenermittlung innerhalb der Fehlergrenze reproduziert und bestätigen auch das oben angegebene Resultat zum zeitlichen Ablauf der Reaktion (Parabelöffnung). Damit wurden auch gleiche Resultate für das chemische Potential und die rationelle Reaktionskonstante erhalten. Ferner konnten auch Messungen an durchreagierten Proben die gute Reproduzierbarkeit der DMC-Methode zur Massenbestimmung zeigen.

5.3. Optische Messungen

Die hergestellten Schnitte aus den Doppelschichtpresslingen der Edukte AgJ und HgJ_2 der untersuchten Reaktion wurden auf dem Heitzisch eines

* Das Molekulargewicht für Ag_2HgJ_4 ist 923,944.

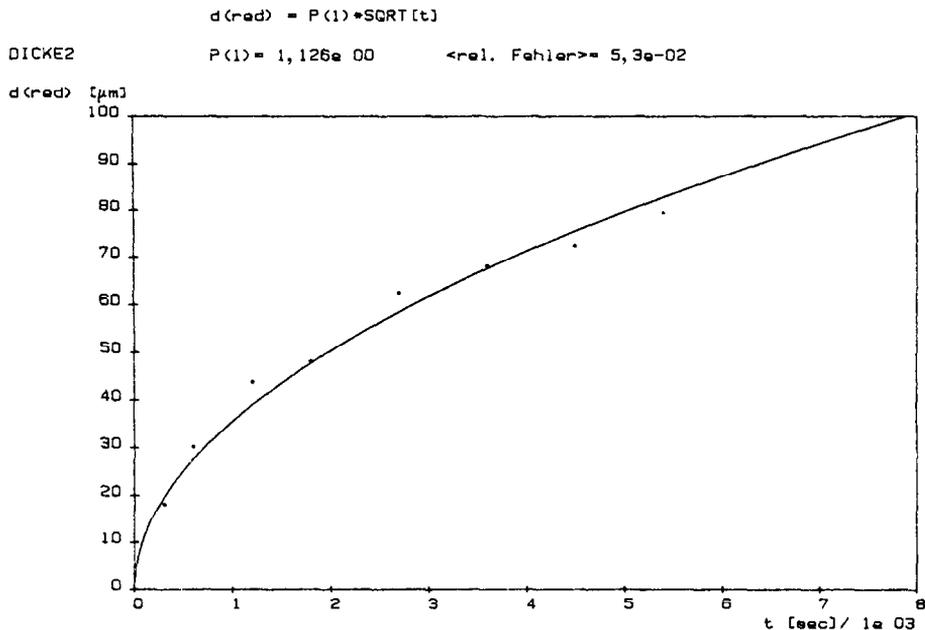


Abb. 11. Reduzierte Schichtdicken als Funktion der Reaktionszeit t aus den optischen Messungen.

Mikroskops bei der gewählten Reaktionstemperatur von 65°C getempert. Während der Reaktion wurde das Wachstum der orangeroten Produktschicht zwischen dem roten $\beta\text{-HgJ}_2$ und der gelben $\beta\text{-AgJ}$ -Eduktzone photographisch festgehalten. In der Ableitung von Gleichung (4), die das Wachstum der Produktschicht beschreibt, wurde angenommen, dass der Diffusionsprozess, der der betrachteten Reaktion zugrundeliegt, eine Volumendiffusion durch bereits gebildete kristalline Bereiche der Hochtemperaturphase $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ ist. Diese haben die röntgenographische Dichte $\rho_\alpha = 5,89 \text{ g cm}^{-3}$. An durchreagierten Produktpresslingen wurde dagegen eine Dichte von $(5,0 \pm 0,3) \text{ g cm}^{-3}$ gefunden, die auf eine niedrigere Packungsdichte im Pressling zurückzuführen ist [27]. Für die Ergebnisse der durchgeführten optischen Messungen bedeutet diese geringe Dichte jedoch eine grössere Schichtdicke der beobachteten Produktzone relativ zu kristallin eingesetzten Proben. Die erhaltenen Resultate für die Schichtdicke sind also auf diese Verhältnisse umzurechnen, ehe mit Gleichung (4) das chemische Potential $\Delta\mu(\text{HgJ}_2)$ aus den optischen Messungen berechnet werden kann. In der Abb. 11 sind die Ergebnisse einer Messung graphisch dargestellt. Es wird gezeigt, dass an die Messpunkte innerhalb eines Fehlers von 5,3% eine \sqrt{t} -Funktion angepasst werden kann.

Im Mittel ergibt sich aus unseren Messungen für $\Delta\mu(\text{HgJ}_2)$ das Resultat $\Delta\mu(\text{HgJ}_2) = (7,72 \pm 0,44) \text{ kJ mol}^{-1}$

und die Reaktionskonstante k bestimmen wir als

$$k = (\text{Hg}^{2+}) = (1,93 \pm 0,11) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die starke Streuung der Ergebnisse hat zwei Ursachen: Erstens war die Ermittlung der Phasengrenzen auf beiden Seiten des Produkts mit einer Unsicherheit behaftet. Speziell gilt dies für die HgJ_2 -Seite des Produkts, wo der nicht optimale Farbkontrast zwischen der roten β - HgJ_2 -Phase und der orangefarbenen α - Ag_2HgJ_4 -Phase als Grund angesehen wird. Der hiernach zu erwartende Fehler ist ein statistischer Fehler. Zweitens können auch Dichtefehler in Betracht kommen. Zur Auswertung wurde hier angenommen, dass in den hergestellten Proben stets Produkt der Dichte $(5,0 \pm 0,3) \text{ g cm}^{-3}$ entsteht (s. oben). Da es nicht möglich war, nach den optischen Messungen Dichtebestimmungen am Produkt durchzuführen, können sich also entsprechende Fehler in die Auswertung einschleichen.

6. DISKUSSION

Die Bildung und Darstellung von Ag_2HgJ_4 und mögliche vorkommende Phasenbreiten in dieser Verbindung werden in der Literatur [z.B., 11–13,18–20,26,28] sehr unterschiedlich beschrieben. Im Gegensatz zu Leute und Schröder [12] ist von uns für die Auswertung der kalorimetrischen und optischen Messungen angenommen worden, dass die Reaktion stöchiometrisch abläuft. Die hier vermessenen Proben sind bezüglich der Reaktionsgleichung $2\text{AgJ} + \text{HgJ}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{HgJ}_4$ aus stöchiometrisch eingewogenen Eduktmengen hergestellt worden. Wie im Abschnitt 5.2.3 gezeigt wurde, lässt sich aus den kalorimetrischen Daten auf einen vollständigen Abschluss der Reaktion schließen. Eine Nicht-Stöchiometrie der Probe im Sinne von Leute und Schröder [12] wäre dann aber gleichbedeutend mit Konzentrationsgradienten bezüglich der Ag^+ - und Hg^{2+} -Ionen in der Produktschicht. Speziell in der ungeordneten Hochtemperaturphase α - Ag_2HgJ_4 stehen aber sehr viele energetisch gleichwertige Kationenteilgitterplätze für Ag^+ - und Hg^{2+} zur Verfügung [11,13,18,26]. Diffusive Ausgleichsprozesse können somit solche Gradienten abbauen. Das Produkt hat dann stöchiometrische Zusammensetzung.

Aus zwei Gründen kann jedoch an dieser Stelle nicht entschieden werden, inwieweit mögliche Nicht-Stöchiometrien in der Hochtemperaturphase den Reaktionsablauf in den untersuchten geschichteten Probensystemen beeinflussen:

(1) Bei Eduktgemischen darf bei guter Durchmischung angenommen werden, dass in jedem (Volumen-) Teil der Probe die eingewogene Zusammensetzung vorliegt. Im Gegensatz hierzu muss bei den hier untersuchten Schichtenpresslingen aus stöchiometrisch eingesetzten Edukten zumindest an den Phasengrenzen zwischen den beiden Edukten und dem bereits ent-

standenen Produkt mit lokaler Nicht-Stöchiometrie gerechnet werden. Da einerseits die bereits oben genannten diffusiven Ausgleichsströme in den resultierenden Konzentrationsgradienten nicht vor dem Abschluss der Reaktion (d.h., dem vollständigen Verbrauch der Edukte) ausgeschlossen werden können und andererseits stets beide Edukte in das Produkt diffundieren und nicht ein Edukt allein im Überschuss angeboten wird, ist die Bildung stöchiometrischen Produkts aber nicht auszuschließen.

(2) Das in dieser Arbeit aus kalorimetrischen und optischen Messungen gefundene Resultat für die Potentialdifferenz $\Delta\mu(\text{HgJ}_2) = 8,04 \text{ kJ mol}^{-1}$, weist eine Abweichung von +8% zu dem kürzlich von Leute und Schröder [12] veröffentlichten Wert $7,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf, den die Autoren aus optischen Messungen alleine erhalten haben. In der neu vorgeschlagenen kalorimetrischen Methode sind insbesondere der Fehler der Eichung (1,2%) und der Fehler der Anpassung des \sqrt{t} -Gesetzes an die Messdaten für die Peakflächen von Bedeutung (3%). Da die Eichkonstante K und die Parabelöffnung $P(t)$ quadratisch in die Auswertformel (8) eingehen, sind also maximale Fehler bis zu 7,5% möglich. Leute und Schröder [12] geben für ihre optischen Messungen keine Fehlerabschätzung an. Nach den eigenen Erfahrungen (Abschnitt 5.3) muss allerdings auch mit Fehlern von 7–8% gerechnet werden. Das von den zitierten Autoren nach ihrer Theorie der nicht-stöchiometrischen Produktbildung gefundene Ergebnis liegt somit nach den hier dargestellten Resultaten innerhalb des zu erwartenden Ungenauigkeitsintervalls.

Die Niedertemperaturphase des Produktes Ag_2HgJ_4 zerfällt optisch in zwei Bereiche: Angrenzend an HgJ_2 beobachtet man dunkelrote Substanz, während auf der AgJ-Seite das Produkt gelb erscheint (s. Abb. 12). Das Verhältnis der Dicken dieser beiden Bereiche ist (vgl. Lit. 12)

$$d(\text{rot})/d(\text{gelb}) = 5/4$$

Im Sinne von Leute und Rusche [13] könnten die beobachteten verschiedenfarbigen Bereiche der Niedertemperaturproduktphase der untersuchten Reaktion als Phasengemische von stöchiometrisch reinem $\beta\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ und überschüssigem Edukt interpretiert werden. Das würde insbesondere auch die Tatsache erklären, weshalb neben dem HgJ_2 -Edukt ein roter Produktbereich gefunden wird, während angrenzend an die AgJ-Schicht ein gelber

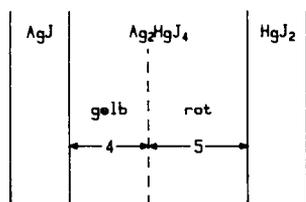


Abb. 12. Schematische Darstellung des Schichtenpresslings bei Raumtemperatur.

Bereich des Produkts liegt. Folgt man der Argumentation von Leute und Schröder [12], die bei der Ableitung ihrer Auswertformeln lineare Funktionen der Konzentration der Ag^+ - und Hg^{2+} -Ionen über die Produktschicht annehmen (Nicht-Stöchiometrie), so lässt sich ausgehend von den dort angegebenen Werten der Nicht-Stöchiometrie-Koeffizienten an den beiden Phasengrenzen zwischen Produkt und Edukten derjenige Ort in der Produktschicht berechnen, an dem stöchiometrische Zusammensetzung vorliegt. Es ergibt sich dann für das entsprechende Dickenverhältnis der beiden Teilschichten des Produkts

$$d(\text{rot})/d(\text{gelb}) \approx 5/7$$

Dieses theoretisch nach Leute und Schröder zu erwartende Ergebnis wird jedoch von den erhaltenen experimentellen Resultaten nicht gestützt. Speziell ist aber auch hier der Einfluss einer Nicht-Stöchiometrie nicht zu erkennen.

Die rationelle Reaktionskonstante k für den Umsatz von Hg^{2+} -Ionen in der betrachteten Reaktion ist nach Abschnitt 3 wesentlich durch das chemische Potential $\Delta\mu(\text{HgJ}_2)$ bestimmt (Gleichung (6)). Ihre Grösse ist nach den vorgestellten kalorimetrischen und optischen Messungen

$$k(\text{Hg}^{2+}) = 1,96 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Anhand der Werte von Leute und Schröder [12] wurde für die Reaktionskonstante ein Wert von

$$k(\text{Hg}^{2+}) = 1,68 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ermittelt. Dies ist erstens auf ihr geringeres Resultat für $\Delta\mu(\text{HgJ}_2)$ ($= 7,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) zurückzuführen und zweitens auch auf den Einfluss der Nicht-Stöchiometriekoeffizienten auf k . Nach ihrer Theorie und ihren Daten folgt eine Verringerung des Ergebnisses von k um 10% gegenüber der in dieser Arbeit benutzten Formel (6).

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass die von uns vorgeschlagene differential-mikrokalorimetrische Messmethode zur experimentellen Analyse von Festkörperreaktionen ein zusätzliches Verfahren ist, andere Untersuchungsmethoden zu ergänzen. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist gut, und es lässt sich in der beschriebenen Weise auf alle Reaktionen ausdehnen, in denen ein Produkt oder Edukt reversible Phasenübergänge zeigt, mittels derer sich der Reaktionsfortgang dann verfolgen lässt.

DANK

Diese Arbeit entstand in einem Forschungsprojekt, das vom Forschungsminister des Landes NW (B.R.D.) finanziell gefördert wurde. Private Mitteilungen verdanken die Autoren ihren Kollegen Dr. S. Becker und Dr. H. Geiger. Frau A. Thöneböhn assistierte zum Teil an den Experimenten und den Auswertungen.

LITERATUR

- 1 J.A. Hedvall, Einführung in die Festkörperchemie, Vieweg, Braunschweig, 1952.
- 2 K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer, Berlin, 1966.
- 3 H. Schmalzried, Solid State Reactions, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- 4 S.S. Tamhankar und L.K. Doraiswamy, AIChE J., 25 (1979) 561.
- 5 W. Jander, Z. Anorg. Allg. Chem., 163 (1927) 1.
- 6 J.A. Hedvall und L. Leffler, Z. Anorg. Allg. Chem., 234 (1937) 235.
- 7 C. Wagner, Z. Phys. Chem., Abt. B, 34 (1936) 309.
- 8 H. Schmalzried und W. Rogalla, Naturwissenschaften, 50 (1963) 593.
- 9 G. Schön und R. Schmidt, Solid State Ionics, 18 (1985) im Druck.
- 10 U. Staudt und G. Schön, Solid State Ionics, 2 (1981) 175.
- 11 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber B4, 162 ff., Springer, Berlin, 1974.
- 12 V. Leute und B. Schröder, J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981) 837.
- 13 V. Leute und H. Rusche, J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981) 303.
- 14 S. Becker, Dissertation, Essen, 1983.
- 15 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber B2, 186 ff., Springer, Berlin, 1972.
- 16 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Quecksilber B2, 832 ff., Springer, Berlin, 1967.
- 17 K.E. Zimen, G. Johansson und M. Hillert, J. Chem. Soc., Suppl. Issue 2 (1949) 392.
- 18 J.A.A. Ketelaar, Z. Phys. Chem., Abt. B, 26 (1934) 327.
- 19 E. Koch und C. Wagner, Z. Phys. Chem., Abt. B, 34 (1936) 317.
- 20 T. Tamberg, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 377.
- 21 R. Schmidt, Dissertation, Essen, 1983.
- 22 R. Schmidt und G. Schön, Thermochim. Acta, 57 (1982) 125.
- 23 W.W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, Wiley, New York, 1974.
- 24 D.G. Thomas, L.A.K. Staveley und A.F. Cullis, J. Chem. Soc., (1952) 1727.
- 25 J.H. de Boer, Discuss. Faraday Soc., 23 (1957) 171.
- 26 J.A.A. Ketelaar, Z. Phys. Chem., Abt. B, 30 (1935) 53.
- 27 T.J. Neubert und G.M. Nichols, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 2619.
- 28 H. Hahn, G. Frank und W. Klingler, Z. Anorg. Allg. Chem., 279 (1955) 271.