

ihres Temperaturverlaufs mit dem Minimum zwischen 130 und 170 °K bleibt jedoch erhalten.

Unter Verwendung der sich unseren Messungen am besten anschließenden Ergebnisse von BRONSON und WILSON¹¹ sowie von KEESOM und VAN DEN ENDE¹ haben wir die Normalentropie von Zink durch graphische Integration zu

$$S(25\text{ }^{\circ}\text{C}) = 9,94 \pm 0,03 \text{ Cl}$$

bestimmt. Dieser Wert ist identisch mit der in der Literatur²² angegebenen Normalentropie.

3. Fehlerbetrachtung und Vergleich mit bereits vorliegenden Messungen

Der mittlere Fehler der von uns angegebenen Atomwärme liegt im Bereich von 12 bis 30 Grad unterhalb von 0,7% und geht mit steigender Temperatur bis auf etwa 0,2% zurück. Er ist in erster Linie auf die Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung zurückzuführen. Erst in zweiter Linie gehen die Fehler bei der Messung des Heizwiderstandes sowie bei der Zeitnahme in die Rechnung ein.

Bei tiefen Temperaturen, zwischen 12 und 30 °K, besteht sehr gute Übereinstimmung mit den von CLUSIUS und HARTECK¹⁰ angegebenen Daten. Zwischen 30 und 85 °K liegen diese etwas oberhalb unserer Interpolationskurve und bleiben schließlich oberhalb von 90 °K um etwa 1% unter unseren Werten. Den von KEESOM und VAN DEN ENDE¹ sowie von SMITH² angegebenen Verlauf der Atomwärme unter 20 °K können wir nicht bestätigen (s. Abb. 2). Die genannten Autoren finden oberhalb von 18 °K einen steileren Verlauf der $C_v(T)$ -Kurve. Ausgezeichnete Übereinstimmung herrscht zwischen den Ergebnissen von BRONSON und WILSON¹¹ und unseren Meßwerten. Die beiden Interpolationskurven sind in dem gemeinsam überstrichenen Bereich von 193 bis 273 °K praktisch identisch.

Herrn Prof. Dr. H. WITTE danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir Dank für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

²² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Auflage, Berlin 1931, Erg. Bd. II b, S. 1605.

Massenspektrometrische Untersuchung der Vorgänge beim Verdampfen von Indiumarsenid

Von H. B. GUTBIER

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen
(Z. Naturforschg. 14 a, 32—36 [1959]; eingegangen am 3. September 1958)

InAs wurde auf etwa 1000 °K erhitzt und die Verdampfungsprodukte massenspektrometrisch analysiert. Es wurde festgestellt, daß das Arsen fraktioniert in Form von As_4 - und As_2 -Molekülen verdampft. Der Verdampfungsvorgang kann in drei Zeitabschnitte eingeteilt werden: 1. Sublimation von Arsen aus festem InAs, dabei Ausbildung einer mit Indium angereicherten flüssigen Phase an der Oberfläche; 2. Verdampfen des Arsens aus der flüssigen Phase unter fortschreitender Auflösung des festen InAs-Kristalles und 3. Verdampfen des in flüssigem Indium vorhandenen restlichen Arsens mit exponentiell abklingenden Verdampfungsraten. Aus der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsrate von As_4 bzw. As_2 wurde eine Aktivierungsenergie der Verdampfung von 88 ± 5 bzw. 78 ± 5 kcal pro Mol bestimmt.

Aus dem Zustandsdiagramm des binären Systems In-As¹ ergibt sich der Schmelzpunkt der Verbindung InAs zu 942 °C bei einem Sättigungsdampfdruck von 0,33 Atm. Der Dampfdruck wird auf Grund der sehr unterschiedlichen Flüchtigkeiten der Komponenten praktisch allein vom Arsen bestimmt. Da jedoch Arsen im Damp fzustand, im Gegensatz zu

den eigentlichen Metallen, bekanntlich zur Polymerisation neigt, braucht die molekulare Zusammensetzung des Dampfes nicht identisch zu sein mit derjenigen der von der Oberfläche verdampfenden Molekülararten.

Die Vorgänge beim Sublimieren von reinem Arsen sind bereits früher massenspektrometrisch untersucht worden². Hierbei wurde festgestellt, daß in dem Temperaturbereich von 520 – 620 °K die Sublimation praktisch nur in Form von As_4 -Molekülen

¹ T. S. LIU u. E. A. PERETTI, Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. 45, 677 [1953].

² J. S. KANE u. J. H. REYNOLDS, J. Chem. Phys. 25, 342 [1956].



erfolgt. Unabhängig davon haben Dampfdichtemessungen³ ergeben, daß der gesättigte Arsendampf im Temperaturbereich von 700–1100 °K hauptsächlich aus As_4 -Molekülen besteht.

Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen war es nun, festzustellen, in welchen Molekülarten bei InAs die verdampfenden Teilchen die Oberfläche verlassen. Ferner sollte aus der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsrate die Aktivierungsenergie beim Verdampfungsvorgang bestimmt werden.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden mit einem 60°-Massenspektrometer (Typ CH 3/B, Atlas-Werke A.G. Bremen) durchgeführt. Für die Verdampfung der Proben wurde ein Graphitöfchen verwendet, und der in den Ionisie-

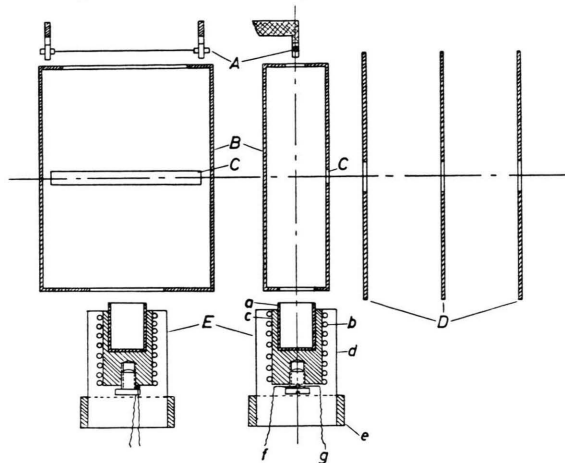


Abb. 1. Ionenquelle. A = Heizfaden (W), B = Ionisationsraum, C = Ionenaustrittsspalt, D = Beschleunigungselektroden, E = Verdampferofen: a) Graphiteinsatz (auswechselbar), b) Heizfaden (W mit Al_2O_3 -Isolation, bifilar), c) Nickelträger, d) Ni-Fe-Zylinder zur Wärmeisolation (Ni-Fe-Blech = 0,02 mm dick), e) Haltering (Ni), f) Thermoelement (PtRhPt), g) Klemmschraube (Ni).

rungsraum eintretende Dampf wurde dann durch Elektronen von 70 eV ionisiert. Für jede Probe wurde ein neues Graphitöfchen benutzt. Die Temperaturmessung wurde mit einem Pt-Pt Rh-Thermoelement vorgenommen. Weitere Einzelheiten sind aus der Abb. 1 zu entnehmen.

Für die Untersuchungen wurden jeweils einige Milligramm Probensubstanz verwendet. Die InAs-Proben wurden teilweise in Tablettenform hergestellt, so daß sie in das Graphitöfchen eingepreßt werden konnten. Die verdampfende Oberfläche wurde zwar damit auf die Stirnfläche der zylindrischen Probe beschränkt; anderer-

seits wurde aber hierdurch ein guter Wärmekontakt zwischen Ofenwand und Probe hergestellt. Ein Unterschied in den Meßergebnissen bei Verwendung von Proben in Tablettenform bzw. in Form von Kristallsplintern trat nicht auf.

Untersuchungsergebnisse

Aus der Abb. 1 geht hervor, daß alle Verdampfungen mit großer Ofenöffnung vorgenommen wurden. Der gemessene Ionenstrom I^+ ist in dem hier vorkommenden Druckbereich proportional der Verdampfungsrate, und die die Verdampfungsgeschwindigkeiten bestimmenden Aktivierungsenergien ergeben sich aus der Neigung der Geraden $\ln \{I^+ \sqrt{T}\}$ als Funktion von $1/T$ (s. Anm. 2).

Zunächst wurden Kontrollmessungen an Indium und Arsen (rhomboedrische Modifikation) durchgeführt. Bei der Verdampfung von Indium bei etwa 1000 °K wurde im Massenspektrum nur In^+ beobachtet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität dieser Ionensorte ergab sich eine Verdampfungsenthalpie von 55 ± 3 kcal/Mol; dieser Wert stimmt recht gut mit dem bekannten Wert von 53,8 kcal pro Mol bei 2440 °K überein⁴. Bei den Untersuchungen an Arsen traten im Massenspektrum die Radikale As_4^+ , As_3^+ , As_2^+ und As^+ auf. Die relativen Intensitäten dieser Massenlinien erwiesen sich als unabhängig von Druck und Temperatur. Es wurde hiermit erneut bestätigt², daß die ionisierten Radikale As_3^+ , As_2^+ und As^+ sekundär aus dem As_4 -Molekül durch Dissoziation am Heizfaden oder bei der Ionisierung als Bruchstücke entstehen. Messungen an 3 Proben bei 550 °K ergaben übereinstimmend aus der Temperaturabhängigkeit der Sublimationsrate eine Aktivierungsenergie von 31 ± 2 kcal pro Mol. Der bekannte Werte für die Sublimationsenthalpie beträgt bei 673 °K 31,8 kcal/Mol⁵.

Die Untersuchungen der Verdampfungsprodukte von InAs wurden bei etwa 1000 °K vorgenommen. Da Arsen in dem binären System In–As die wesentlich flüchtigere Komponente ist, wird die Verdampfungsrate zunächst praktisch nur durch Arsen bestimmt. Die hier durchgeführten Messungen ergaben, daß im Gegensatz zur Verdampfung von reinem Arsen die Intensitäten von As_2^+ und As^+ , bezogen auf As_4^+ , bei InAs nicht konstant sind, sondern von der Zeitdauer der Verdampfung abhängig sind.

³ Gmelins Handbuch, Nr. 17, Arsen, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1952, S. 131.

⁴ S. DUSHMAN, Vacuum Technique, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York 1949, S. 756.

⁵ s. Anm. 3, S. 135.

Anfänglich ist das Intensitätsverhältnis $As_2^+/As_4^+ \approx 1$, mit fortschreitender Verdampfung erreicht es einen Wert von etwa 0,35. In Tab. 1 sind die relativen Intensitäten wiedergegeben, wie sie sich zu verschiedenen Zeitpunkten der Verdampfung ergaben. Die Zeitpunkte der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle durch die Angabe der bereits verdampften Arsenmengen näherungsweise markiert.

Ion	Relative Intensität bei			
	InAs			As
As_4^+	100	100	100	100
As_3^+	8,0	8,4	8,3	8,0
As_2^+	72	53	38	17
As^+	18	14	12	11
verdampfte Arsenmenge in %	2	12	16	—

Tab. 1.

In der letzten Spalte befindet sich das entsprechende Spektrum bei der Sublimation von reinem Arsen. Zum Schluß der fraktionierten Arsen-Verdampfung aus InAs wurde bei konstanter Temperatur ein nahezu exponentieller Abfall der Ionenintensitäten von As_4^+ und As_2^+ gemessen. Der Abb. 2 ist zu entnehmen, daß der zeitliche Abfall von As_4^+ größer als der von As_2^+ ist.

Aus der Nichtkonstanz der relativen Intensitäten der Arsen-Radikale bei Änderung des Arsengehaltes der verdampften InAs-Probe und dem Unterschied gegenüber dem entsprechenden Spektrum bei der Sublimation von reinem Arsen kann geschlossen werden, daß bei der fraktionierten Verdampfung von Arsen aus InAs neben As_4 -Molekülen auch As_2 -Moleküle primär auftreten. Zwar erfolgt die Verdampfung von InAs bei einer höheren Temperatur als die von Arsen, es ist jedoch nicht anzunehmen, daß allein dadurch das Relativspektrum so stark geändert werden kann. Die Konstanz der relativen Intensität des As_3^+ -Radikals (Tab. 1), das sehr wahrscheinlich nur durch Elektronenstoß aus dem As_4 -Molekül gebildet wird, läßt auch hier vermuten, daß der auf Elektronenstoß zurückzuführende Teil aller Ionenintensitäten nur eine geringe Temperaturabhängigkeit hat. Der auf Dissoziation am Heizfaden zurückzuführende andere Teil der Ionenintensitäten ist als konstant anzunehmen, da die Temperatur des elektronenerzeugenden Heizfadens bei allen Untersuchungen konstant war. Bei reinem Arsen konnte eine direkte Messung des Relativspektrums

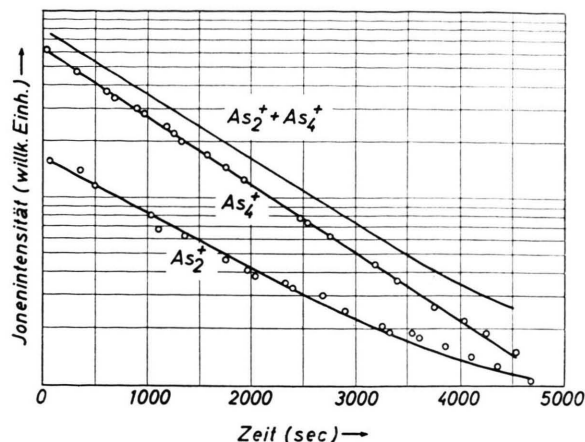


Abb. 2. Zeitlicher Abfall der Ionenintensitäten am Schluß der fraktionierten Arsen-Verdampfung.

der Arsen-Radikale bei höheren Temperaturen des hohen Dampfdruckes wegen nicht durchgeführt werden.

Die As_2^+ -Ionen entstehen also einerseits primär aus den verdampfenden As_2 -Molekülen durch Elektronenstoß und andererseits durch Sekundärprozesse aus den As_4 -Molekülen. Bei allen quantitativen Aussagen über das Auftreten von As_2 -Molekülen bei der InAs-Verdampfung wurde daher von der gemessenen As_2^+ -Intensität der durch Sekundärprozesse gebildete Anteil, der sich aus der gemessenen As_4^+ -Intensität errechnet, abgezogen. Nach der letzten Spalte der Tabelle ergibt sich dieser Anteil näherungsweise zu 18% der As_4^+ -Intensität.

Eine Aussage über die Größe der Verdampfungsrate kann man aus den gemessenen Ionenströmen erhalten, wenn man die Proportionalitätskonstante zwischen beiden Größen aus einer Eichmessung ermittelt. Hierzu wurde bei konstanter Temperatur das in einer InAs-Probe enthaltene Arsen vollständig verdampft und aus dem Zeitintegral der Ionenintensitäten $\int I^+ dt$ und der bekannten Arsenmenge diese Proportionalitätskonstante errechnet. Die nach dieser Methode bei 1053 °K ermittelten mittleren Verdampfungsrate sind folgende:

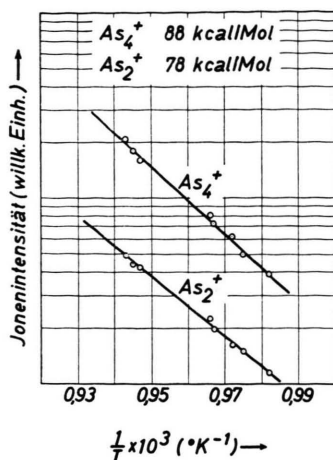
$$\dot{N}_{As_4} = 1,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1},$$

$$\dot{N}_{As_2} = 0,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$$\text{bzw. } \dot{N}_{\text{Arsen}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}.$$

Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsrate von As_4 und As_2 ist in der Abb. 3 wiedergegeben. Aus den Neigungen der Geraden ergeben sich für die Verdampfung von As_4 bzw. As_2 aus InAs Aktivierungsenergien von $88 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$ bzw.

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten.



78 ± 5 kcal/Mol. Der Fehlerbereich obiger Angaben ist aus 5 Einzel-Meßreihen ermittelt worden.

Diskussion

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist die fraktionierte Verdampfung bzw. Sublimation von Arsen aus InAs in drei Abschnitte einzuteilen. Im ersten Abschnitt erfolgt zunächst eine Sublimation von Arsen aus festem InAs. Da die Diffusion von Arsen in festem InAs aber sehr klein ist⁶, bildet sich an der Oberfläche bei fortschreitender Sublimation eine mit Indium stark angereicherte Schicht aus, die nach dem Zustandsdiagramm des binären Systems In – As bei den hier verwendeten Temperaturen flüssig ist¹. Die Sublimation geht in eine Verdampfung über. Die Verdampfungsprodukte in diesem Abschnitt sind in der Reihenfolge der Größe der Verdampfungsrate As₂ und As₄, wobei die Ionisierungswahrscheinlichkeit von As₄ etwa doppelt so groß wie von As₂ angenommen wird⁷. Mit zunehmender Größe der flüssigen Phase an der Oberfläche wird wahrscheinlich nun die Bildung von As₄-Molekülen begünstigt, und das Verhältnis von As₂/As₄ verschiebt sich zu kleineren Werten, bis es einen konstanten Wert erreicht.

Hier beginnt der zweite Verdampfungsabschnitt, in dem die Verdampfungsraten konstant sind. Es verschiebt sich lediglich die Grenze zwischen festem InAs und flüssiger Phase zu Gunsten der flüssigen Phase. Die Grenze zwischen den beiden Phasen ist sehr scharf, wie es bei einer InAs-Probe beobachtet

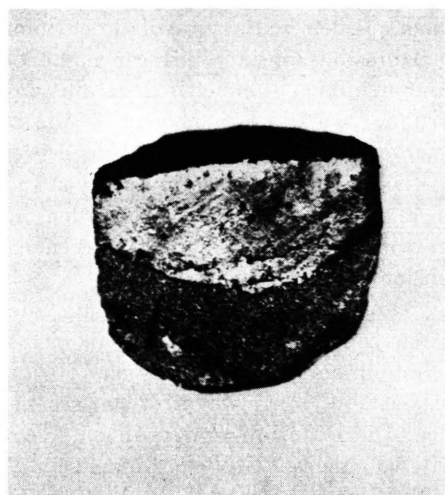


Abb. 4. Längsschnitt einer InAs-Probe mit teilweise verdampftem Arsengehalt.

wurde, deren Arsengehalt nicht vollständig verdampft wurde. In der Abb. 4 ist in 28-facher Vergrößerung ein Längsschnitt dieser ursprünglich zylindrischen Probe wiedergegeben.

Der dritte Verdampfungsabschnitt beginnt, wenn die feste Phase vollständig aufgezehrt worden ist. Jetzt verdampft das Arsen, das in dem flüssigen Indium gelöst ist. Wie bereits oben erwähnt wurde (Abb. 2), fallen bei konstanter Temperatur in diesem Verdampfungsabschnitt die Ionenintensitäten nahezu exponentiell ab. In der Abb. 2 ist gleichzeitig noch die Summe der Ionenintensitäten von As₄⁺ und As₂⁺ eingezeichnet, die ebenfalls exponentiell mit der Zeit abnimmt. Lediglich für die Zeit oberhalb 4000 sec verläuft die Summenkurve nicht mehr geradlinig, was wahrscheinlich auf die nur mit relativ großem Fehler meßbare Ionenintensität von As₂⁺ in diesem Bereich zurückzuführen ist. Die Summe der Ionenintensitäten von As₄⁺ und As₂⁺ ist ein Maß für die pro Zeiteinheit insgesamt abgegebene Arsenmenge, da man die Ionisierungswahrscheinlichkeit von As₄ etwa doppelt so groß wie von As₂ annehmen kann⁷. Der exponentielle Abfall der Summenkurve deutet darauf hin, daß die Verdampfungsrate in diesem Verdampfungsabschnitt entweder durch die Diffusion der As-Atome in die Oberflächenschicht oder durch eine Potentialschranke für die As-Atome an der Oberfläche bestimmt wird. Jeder der beiden Prozesse würde einen exponentiellen Abfall der pro Zeiteinheit verdampften Arsenmenge zur Folge haben.

Würde die Diffusion der bestimmende Faktor sein,

⁶ F. H. EISEN u. C. E. BIRCHENALL, Acta Metallurg. 5, 265 [1957].

⁷ J. W. OTVOS u. D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. 78, 546 [1956].

so kann man aus dem zeitlichen Abfall der Summenkurve die Diffusionskonstante errechnen. Legt man der Rechnung ein kugelsymmetrisches Diffusionsproblem zugrunde⁸, so würde man hier für die Diffusionskonstante den Wert $D = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ erhalten. Die Diffusion von Arsen in flüssigem Indium ist noch nicht experimentell gemessen worden, jedoch kann man annehmen, daß die entsprechende Diffusionskonstante die Größenordnung $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ hat. Diese Annahme ist insofern berechtigt, da für die Diffusion von Thallium bzw. für die Selbstdiffusion in Indium am Schmelzpunkt von 156°C eine Diffusionskonstante von etwa $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ gemessen wurde⁹. Die Diffusion von As in flüssigem Indium dürfte von gleicher Größenordnung sein.

Es ist daher anzunehmen, daß die Verdampfungsrate im dritten Verdampfungsabschnitt durch eine Potentialschranke an der Oberfläche bestimmt wird, die von den As-Atomen überwunden werden muß, bevor sie As_4 - bzw. As_2 -Moleküle bilden können.

Die Größe der Aktivierungsenergie Q für die Verdampfung in diesem Abschnitt kann man aus den berechenbaren Größen der Arsendichte N in flüssigem Indium und der Verdampfungsrate \dot{N} abschätzen. Es gilt nämlich¹⁰

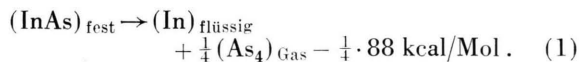
$$\dot{N} = N \sqrt{\frac{RT}{2M}} \exp \{ -Q/RT \}.$$

Aus dieser Gleichung wurde $Q = 46 \text{ kcal/Mol}$ für die Verdampfung in As_4 -Moleküle berechnet.

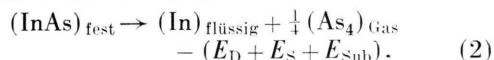
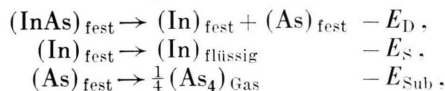
Nur in dem zweiten Verdampfungsabschnitt, in dessen Verlauf über 80% des Arsens aus der InAs-Probe verdampft, sind die Verdampfungsraten für Temperaturabhängigkeitsmessungen hinreichend konstant. Die in Abb. 3 wiedergegebenen Messungen von 88 ± 5 bzw. $78 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$ für die Verdampfungsenergien der As_4 - bzw. As_2 -Moleküle beziehen sich daher auf diesen Abschnitt.

Aus den gemessenen Verdampfungsenergien kann man nun eine Aussage über die Dissoziationsenergie E_D machen, die zur Zerlegung der Verbindung InAs in die festen Komponenten bei konstanter Temperatur notwendig ist. Der vorstehend beschrie-

bene Verdampfungsvorgang in As_4 -Moleküle läßt sich summarisch folgendermaßen beschreiben:



Diesen Vorgang kann man wiederum in folgende Einzelabschnitte zerlegen:



wo $E_S = 0,8 \text{ kcal/g-Atom}$ die Schmelzwärme des Indiums¹¹ und $E_{\text{Sub}} = 7,7 \text{ kcal/g-Atom}$ die Sublimationswärme des Arsens⁵ ist.

Aus (1) und (2) erhält man dann für die Dissoziationsenergie von Indiumarsenid den Wert

$$E_D(\text{In} - \text{As}) = 13,5 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol bei } 1100^\circ \text{K}.$$

Dieser Wert ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem von SCHOTTKY und BEVER¹² mittels eines Zinnlösungskalorimeters bei 273°K gefundenen Wert $E_D = 14,8 \text{ kcal/Mol}$.

Herrn Dr. O. G. FOLBERTH bin ich für die Überlassung der Proben zu Dank verpflichtet.

An m. b. d. K o r r.: Während der vom 24. 9. bis 26. 9. 1958 in London abgehaltenen „Joint Conference on Mass Spectrometry“ wurde von P. GOLDFINGER und M. JEUNEHOMME über „Massenspektrometrische Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften von III–V- und II–VI-Verbindungen“ berichtet. Ein Vergleich der dort über Indiumarsenid mitgeteilten Ergebnisse mit den unsrigen ergibt insbesondere einen relativ großen Unterschied bezüglich des Intensitätsverhältnisses $\text{As}_2^+/\text{As}_4^+$. P. GOLDFINGER und M. JEUNEHOMME messen bei 1050°K ein Verhältnis von etwa 2, während unser Wert bei derselben Temperatur im zweiten hauptsächlichen Verdampfungsabschnitt etwa 0,25 beträgt. Der Grund hierfür könnte in dem unterschiedlichen Materialzustand des jeweils verwendeten InAs liegen, denn die genannten Autoren verwenden im Gegensatz zu uns zerkleinerte Kristalle. Die bei unseren Messungen auftretende größere As_4 -Bildungsrate könnte darauf hindeuten, daß hier der Verdampfungsvorgang in größerer Nähe des Gleichgewichtszustandes zwischen fester und gasförmiger Phase ablief, wobei die flüssige Phase besonders für die Verdampfung in As_4 -Moleküle katalytisch wirkt. In diesem Sinne ließen sich auch die Unterschiede in den gemessenen Werten der Verdampfungsenergien von As_4 bzw. As_2 erklären, die bei uns um etwa 15% bzw. 12% tiefer liegen.

Dieser Umstand sollte jedoch ohne Einfluß auf die aus den jeweiligen Verdampfungsenergien berechenbare Dissoziationsenergie $D(\text{As}_2 - \text{As}_2)$ sein. Ein solcher Vergleich ergibt tatsächlich für die Dissoziationsenergie $D(\text{As}_2 - \text{As}_2)$ praktisch die gleichen Werte: $68,4 \text{ kcal/Mol}$ bzw. 68 kcal/Mol .

⁸ W. JOST, Diffusion, Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1957, S. 62.

⁹ R. E. ECKERT u. H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. **20**, 13 [1952].

¹⁰ vgl. z. B. A. EUCKEN, Grundriß der physik. Chemie, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1948.

¹¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, 3. Ergänzungsband, Springer-Verlag, Berlin 1936, S. 2865.

¹² W. F. SCHOTTKY u. M. B. BEVER, Acta Metallurg. **6**, 320 [1958].