

Thermoanalytische Untersuchungen zur Rückoxidation von $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$

Chr. L. Teske und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel, D-2300 Kiel, FRG

Z. Naturforsch. **43a**, 965–970 (1988); eingegangen am 8. August 1988

Thermoanalytical Investigations about the Reoxidation of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$

The reoxidation reaction of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$ forming the superconducting ceramic material $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.93}$ is studied by thermoanalytical methods (DTA and TG). The exothermal oxygen uptake in pure O_2 -atmosphere is at a maximum rate in the range of 230 – 330 °C (≈ 150 min). The reoxidation temperature can be lowered by treatment of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.0}$ in $\text{Ar}:\text{H}_2 = 1:1$ atmosphere but the uptake of greater amounts of hydrogen prevents the material from becoming super-conducting again at low reoxidation temperatures. The process has an activation energy $E_a = 70.9 \pm 2$ kJ/Mol and a reaction enthalpy $\Delta H = -86.7$ kJ/Mol $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.0}$ (normalized to a $1/2 \text{O}_2$ basis) which is estimated from DTA-data.

Keywords: $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$, Thermoanalysis, Reoxidation, Activation Energy, Reaction Enthalpy.

Einleitung

Seit der Entdeckung supraleitender Oxocuprate [1, 2] erschienen viele Arbeiten über Synthese, Struktur und supraleitende Eigenschaften dieser Stoffklasse. Für den Chemiker ist die Bildung der supraleitenden Phase $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$ (mit $x \approx 1.0$) aus der nichtsupraleitenden Substanz $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.0}$ von besonderem Interesse. Auch hierzu gibt es schon Untersuchungen. Beschränkt man diese auf thermoanalytische Arbeiten, so ist festzustellen, daß eine Reihe von Autoren den Abbau und Aufbau des Supraleiters $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$ mit dieser Arbeitstechnik studierten [3–12]. Prinzipielle thermoanalytische Abbau- und Aufbauuntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur seien hervorgehoben [9, 13]. Andere Autoren befassen sich mit dem Bereich höherer Temperaturen von etwa 500 °C bis maximal 1200 °C [6, 8]. In der Regel werden thermische Zersetzung und Reorganisation des supraleitenden Kristallgitters durch Abbau des Supraleiters unter Vakuum oder Inertgas und Aufbau an Luft bzw. Sauerstoff studiert [3, 4, 7, 10, 11, 12]. Besonderes Gewicht liegt auch auf dem Phasenwechsel orthorhombisch \leftrightarrow tetragonal in Verbindung mit dem Sauerstoffgehalt des supraleitenden Kristallgitters [5].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum oder Dr. Chr. L. Teske, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, Otto-Hahn-Platz 6/7, D-2300 Kiel 1.

Bei der Mehrzahl aller bisher erschienenen Arbeiten fällt auf, daß die Heizraten der thermoanalytischen Experimente relativ hoch sind (> 10 °/min) und 1 °/min nicht unterschreiten. Da die Reorganisation des supraleitenden Kristallgitters ein diffusionskontrollierter Vorgang ist, zeigten eigene Experimente, daß die Rückoxidationstemperaturen von der Heizrate stark verfälscht werden können. Hier wird über die Reorganisation des $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.93}$ -Supraleiters bei besonders kleinen Aufheizraten berichtet. Die Aktivierungsenergie der Rückoxidation und die Rückoxidationsenthalpie wurden bestimmt und eine Erklärung gefunden, weshalb nach Kissinger's Methode [14] gemessene Aktivierungsenergien hier nicht kritiklos übernommen werden können.

Experimenteller Teil

1. Darstellung des Supraleiters $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.93}$

Für die thermoanalytischen Experimente wurde zunächst supraleitendes Material $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.93}$ präpariert. Hierzu wurde die Mischung $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{CuO} = 2:0.5:3$ innig vermengt und bei 150–450 °C der überwiegende Teil des Kristallwassers von $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ abgebaut. Anschließend wurde in einer Kugelmühle vermahlen, zu Tabletten (30 t, 23 mm Ø) verpreßt und bei 950 °C, 12 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die gesinterte Tablette ca. 5 h zwischen 400–430 °C an Luft getempert. Die so er-

0932-0784 / 88 / 1100-0965 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

haltenen Präparate haben ein T_c von 90–91 K (s. Abb. 2, A). Typische Gitterkonstanten (in Å) solcher Präparate sind: $a = 3,8213 \pm 0,0005$, $b = 3,8862 \pm 0,0007$, $c = 11,6809 \pm 0,0010$. Verwiesen sei hier auf eine Untersuchung der Abhängigkeit der Zellparameter vom Sauerstoffgehalt [15]. Die aufgeführten Werte sind mit der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,93}$ vereinbar.

2. Thermischer Abbau und Rückoxidation

Vor jedem thermoanalytischen Experiment zur Rückoxidation wird die supraleitende Phase $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,93}$ in Argonatmosphäre bis auf 950°C aufgeheizt. Wie TG-Messungen zeigen, verliert kompaktes Material zwischen 300 und 950°C Sauerstoff (2,3%). Abbildung 1 A gibt den Verlauf von TG-Kurven wieder; man

erkennt, daß bei wiederholtem Abbau keine signifikanten Unterschiede auftreten.

Die Rückoxidationsexperimente gehen von thermisch abgebautem Material der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,0}$ aus. Rückoxydiert wurde in reiner Sauerstoffatmosphäre. Abbildung 1 B zeigt mit den Kurven 4 und 5 die prozentuale Gewichtszunahme in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer geringen Aufheizrate von 0,2°/min. Kurve 5 stellt die Wiederholung der Messung nach Kurve 4 dar. Zwischen beiden Rückoxidationsmessungen liegt ein thermischer Abbau unter Argon, wie oben beschrieben. Man erkennt, daß eine Wiederholung der Rückoxidation am gleichen Präparat die Rückoxidationstemperatur zu tieferen Werten verschiebt. Weitere Zyklen dieser Art verbessern die Rückoxidationstemperatur dann nicht mehr. Die Kurven 6 und 7 (Abb. 1 B) wurden nach

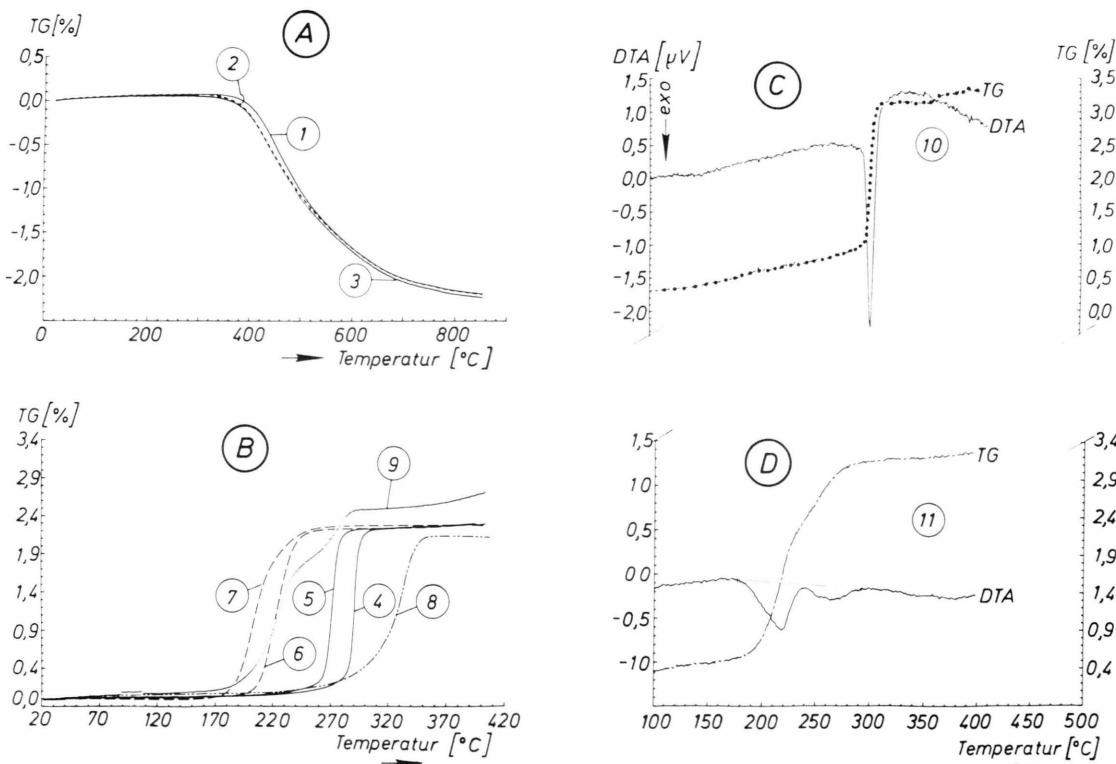


Abb. 1 A. Thermischer Abbau von $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,93}$ in Argonatmosphäre (Heizrate 1°/min). Kurven 2 u. 3 zweimalige Wiederholung mit derselben Probe (Gewichtsverlust 2,3%). B) TG-Messungen zur Rückoxidation von $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,0}$ (Heizrate 0,2°/min). Kurven 4 u. 5 nach Abbau in Argon. Kurven 6 u. 7 nach Behandlung mit $\text{Ar:H}_2 = 1:1$. Kurve 9 nach „Langzeitbehandlung“ in $\text{Ar:H}_2 = 1:1$ (s. Text). Kurve 8 = pulverförmiges Material. Kurven 5–7 u. 9 = kompaktes Material. C) Simultane DTA/TG-Messung zur Rückoxidation von $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,0}$ in O_2 -Atmosphäre (Heizrate 0,3°/min). Kompaktes Material. Ref. Al_2O_3 , Gewichtszunahme 2,3%. D) Simultane DTA/TG-Messung in O_2 -Atmosphäre. Wiederholung des Versuchs von Kurve 10, aber nach „Langzeitbehandlung“ in $\text{Ar:H}_2 = 1:1$ (s. Text). Heizrate 0,3°/min, Gewichtszunahme TG > 2,5%.

einer zusätzlichen Behandlung in reduzierender Atmosphäre erhalten. Der unter Argon abgebaute Supraleiter wird in einer Mischung $\text{Ar:H}_2 = 1:1$ mit $1^\circ/\text{min}$ bis auf 320°C aufgeheizt. Es folgt ein Abkühlvorgang mit $10^\circ/\text{min}$ bis auf 200°C . Innerhalb einer weiteren Stunde wird schließlich Raumtemperatur erreicht. Aus Kurve 6, Abb. 1 B, erkennt man, daß der Beginn der Rückoxidation des kompakten Materials um weitere 80° zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Eine Wiederholung ergibt auch unter diesen Bedingungen eine nochmalige Absenkung der Rückoxidationstemperatur. Wird der bis 320°C in $\text{Ar:H}_2 = 1:1$ aufgeheizte Stoff über 2 h dieser reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt, so zeigt er ein anderes Verhalten bei der Rückoxidation in O_2 (siehe Kurve 9, Abbildung 1 B). Man erkennt zwei Wendepunkte, die gesamte Sauerstoffaufnahme ist hier größer als 2,4%. Hervorgehoben sei, daß alle Meßkurven (Abb. 1 B, Kurven 4–7 und 9) an gepreßtem kompakten Material erhalten wurden. Kurve 8 (Abb. 1 B) entspricht dem Präparat von Kurve 4, wurde jedoch an pulverförmigem Material aufgenommen. Erstaunlich ist die etwas geringere Sauerstoffaufnahme von 2,2% und die langsame Rückoxidation.

Abbildung 2 zeigt Beispiele von Messungen zur Widerstandsänderung mit der Temperatur*. Es ist zu erkennen, daß das supraleitende Material nach einer Langzeitbehandlung in reduzierender Atmosphäre (Ar:H_2) bei der Rückoxidation bis 420°C nicht restauriert werden kann.

Rückoxidationen mit simultanen TG- und DTA-Messungen gibt Abb. 1 C und 1 D wieder. Kurve 10 (Abb. 1 C) zeigt, daß die Reorganisation des supraleitenden Kristallgitters von einem exothermen Effekt begleitet wird. Die Fläche unter der Kurve entspricht -124 J/g . Bemerkenswert ist der Verlauf der DTA-Kurve eines in $\text{Ar:H}_2 = 1:1$ langzeitbehandelten Präparats. Man erkennt, daß den beiden Wendepunkten der TG-Kurve je ein exothermer Peak der DTA-Kurve entspricht. In der Diskussion wird hierauf eingegangen.

3. Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Enthalpie der Rückoxidation

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, hängt die Rückoxidationstemperatur von der Heizrate ab. Dies

* Wir danken Herrn Prof. Rietschel, Kernforschungszentrum Karlsruhe und der Fa. Hoechst AG, Frankfurt, für die Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen.

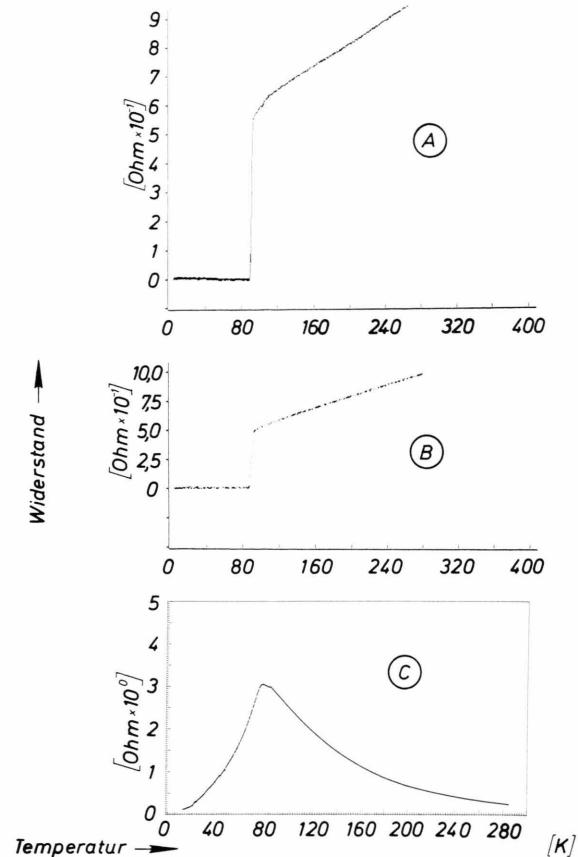


Abb. 2. Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur:
A) Messung nach Experiment 4 und 5 (Abb. 1 B);
B) Messung nach Experiment 6 und 7 (Abb. 1 B);
C) Messung nach Experiment 9 (Abb. 1 B).

demonstriert Abbildung 3 A. Nach der Methode von Kissinger [14] kann man die Aktivierungsenergie für einfache Zersetzungsreaktionen unabhängig von der Reaktionsordnung durch Auswertung dieser Maxima bestimmen. Dies geschieht in Abb. 3 B aus der Steigung der Ausgleichsgeraden. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie der Rückoxidation von $E_a = 70,9 \pm 2 \text{ kJ/Mol}$.

Abbildung 4 zeigt drei DTA/TG-Messungen der Rückoxidation von $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,0}$ in O_2 mit Basislinienkorrektur der DTA-Kurven. Trotz unterschiedlicher Heizraten sind die frei werdenden Enthalpien in vergleichbarer Größenordnung. Der mittlere Wert bei einer Sauerstoffaufnahme von 2,2% (Pulverpräparate) beträgt $\Delta H = -120 \text{ J/g}$. Am kompakten Material (Kurve 10, Abb. 1 C) beträgt $\Delta H = -124 \text{ J/g}$ bei einer O_2 -Aufnahme von 2,3%. Üblicherweise wird auf

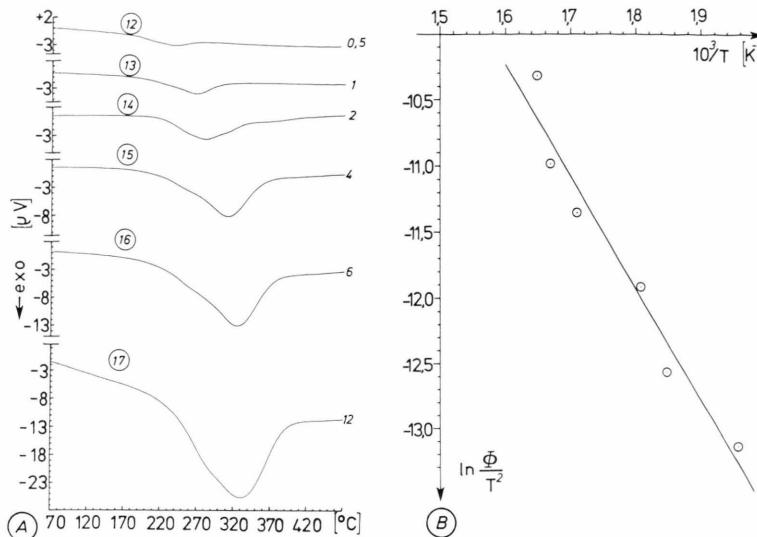


Abb. 3. A) DTA-Kurven für die Rückoxidation von $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.0}$ in O_2 -Atmosphäre bei verschiedenen Heizraten zwischen 0,5 und $12^\circ/\text{min}$. Die Kurven 15–17 entsprechen den DTA-Kurven von Abb. 4A mit verändertem Maßstab. B) Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Heizrate Φ und der Lage $T [K]$ der DTA-Minima nach Kissinger [14]. Daten aus den Kurven 12–17.

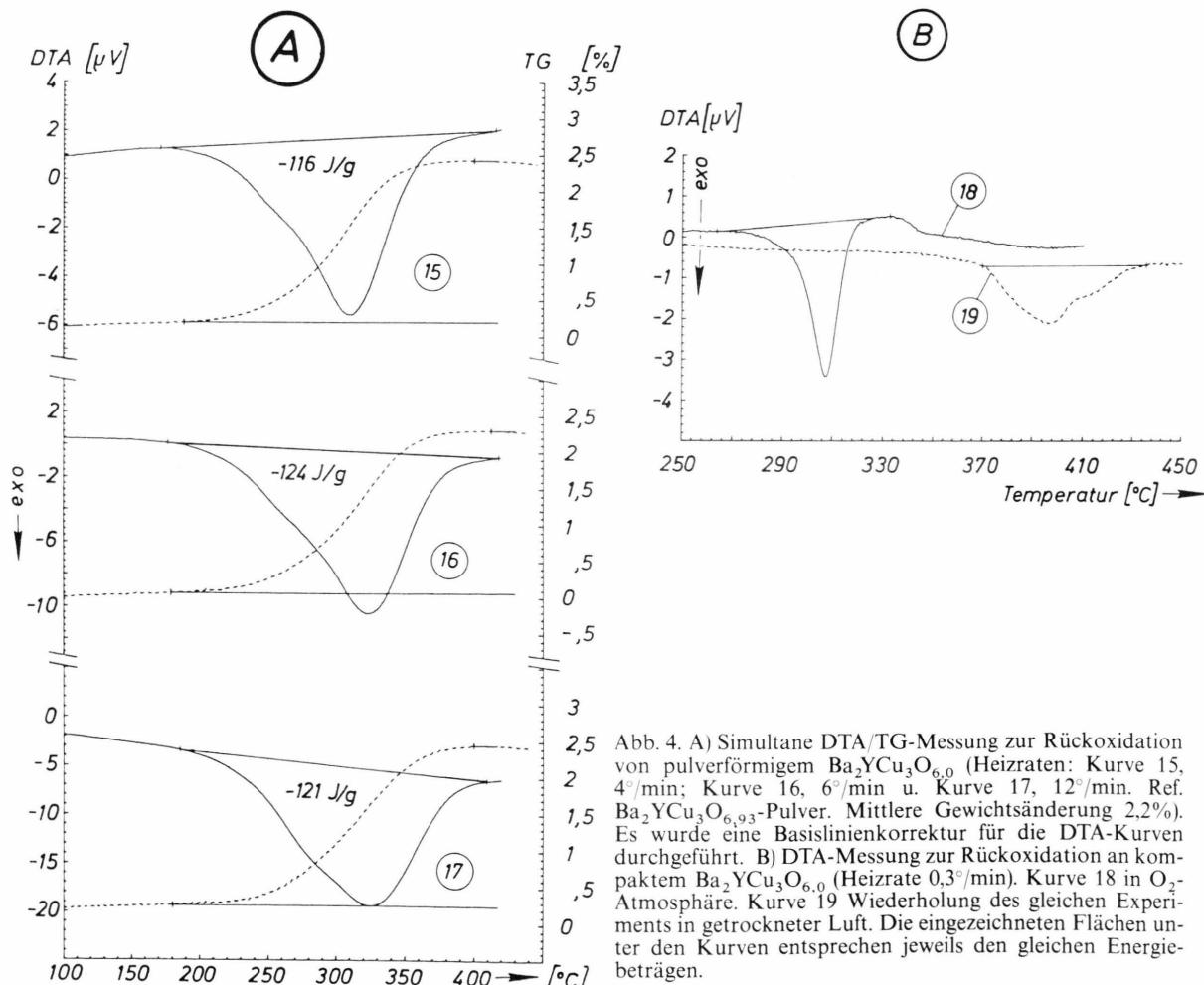


Abb. 4. A) Simultane DTA/TG-Messung zur Rückoxidation von pulverförmigem $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.0}$ (Heizraten: Kurve 15, $4^\circ/\text{min}$; Kurve 16, $6^\circ/\text{min}$ u. Kurve 17, $12^\circ/\text{min}$. Ref. $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.93}$ -Pulver. Mittlere Gewichtsänderung 2,2%). Es wurde eine Basislinienkorrektur für die DTA-Kurven durchgeführt. B) DTA-Messung zur Rückoxidation an kompaktem $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.0}$ (Heizrate $0,3^\circ/\text{min}$). Kurve 18 in O_2 -Atmosphäre. Kurve 19 Wiederholung des gleichen Experiments in getrockneter Luft. Die eingezeichneten Flächen unter den Kurven entsprechen jeweils den gleichen Energiebeträgen.

eine Sauerstoffsauernahme von $0,5 \text{ O}_2$, entsprechend einer Massenänderung von 2,46% normiert. Damit errechnet sich ein mittlerer Wert der Rückoxidationsenthalpie von $\Delta H = -133,4 \text{ J/g} \approx -86,7 \text{ kJ/Mol}$ $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,0}$.

Diskussion der Ergebnisse

Den TG-Messungen zur Rückoxidation von $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,0}$ in O_2 -Atmosphäre ist zu entnehmen, daß die Reorganisation des supraleitenden Materials zwischen 260° und 280°C beginnt und nach 150 min abgeschlossen ist. Andere Autoren [11, 17] bestimmten mit 250 – 285°C ähnliche Werte. Eine kurzfristige Behandlung (siehe experimenteller Teil) von $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,0}$ mit $\text{Ar:H}_2 = 1:1$ verschiebt den Beginn der Rückoxidation um maximal 80° zu tieferen Temperaturen. Dies kann in der Praxis von Bedeutung sein, wenn $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,0}$ auf einem thermisch empfindlichen Träger rückoxidiert werden soll. Die Dauer der Rückoxidation verlängert sich hierdurch auf etwa 250 min. Die Sauerstoffsauernahme hat für die unter Argon bzw. in Ar:H_2 -Atmosphäre erhaltenen Phasen den gleichen Wert von 2,3%. Nach einer Langzeitbehandlung mit $\text{Ar:H}_2 = 1:1$ bei 320°C gelingt es nicht mehr, im mittleren Temperaturbereich den supraleitenden Zustand wiederherzustellen. Die Rückoxidation von Präparaten, die längere Zeit reduzierend behandelt wurden, verläuft in zwei Schritten (Kurve 9, Abbildung 1B). Wie simultane DTA/TG-Messungen zeigen (Abb. 1D), erfolgt die Sauerstoffsauernahme in zwei exothermen Schritten. Der ab 180°C einsetzende exotherme Verlauf der DTA-Kurve kann mit der Umsetzung von eingelagertem Wasserstoff zu Wasser erklärt werden. Als gegenläufiger endothermer Effekt überlagert sich die Verdampfungsenthalpie des gebildeten Wassers. Der zweite, bei höheren Temperaturen beobachtbare DTA-Peak repräsentiert wahrscheinlich die Rückoxidation des Kupfers und die partielle Reorganisation des Kristallgitters, ohne die supraleitenden Eigenschaften zu erreichen. Schöllhorn und Mitarb. [16] fanden ebenfalls irreversible Strukturänderungen bei stark verlängerten Reaktionszeiten in H_2 -Atmosphäre. Für die praktische Anwendung ist eine kurze Behandlung mit $\text{Ar:H}_2 = 1:1$ günstig, da die Rückoxidation bei niedrigen Temperaturen beginnt und auch bei tieferen Temperaturen abgeschlossen ist, als bei Behandlung in reinem Argon.

Haller und Mitarb. [17] führten aus, daß die diffusionskontrollierte Sauerstoffsauernahme ein aktiverter Prozeß ist. Aus der Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffsauernahme bestimmten sie die Aktivierungsenergie zu $E_a = 111 \text{ kJ/Mol}$. Dieser Wert entspricht der Größenordnung einer Leerstellendiffusion von Sauerstoff in Oxiden. Nach der hier angewandten Methode (Auswertung der heizratenabhängigen Lage der DTA-Minima (Kissinger [14])) ergibt sich $E_a = 70,9 \text{ kJ/Mol}$. Für die relativ große Abweichung vom oben genannten Wert gibt es mehrere Erklärungen. Es kann ein prinzipieller Fehler der Methode nach Kissinger vorliegen, wenn z. B. das DTA-Minimum nicht mehr mit dem Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit zusammenfällt. Es wurde jedoch auch beobachtet, daß $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,0}$ in O_2 und in Luft ein unterschiedliches Rückoxidationsverhalten zeigt. Abbildung 4B zeigt den Verlauf der DTA-Kurve (Nr. 18) in reinem Sauerstoff im Vergleich zur Rückoxidation (Kurve 19) in Luft. Man erkennt, daß infolge des geringeren Sauerstoffpartialdrucks in Luft das DTA-Minimum beträchtlich zu höheren Temperaturen verschoben wird. Überträgt man diese Beobachtung auf die Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Rückoxidation von $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,0}$, so ist eine Verlagerung der DTA-Peaks zu höheren Temperaturen gleichbedeutend mit einem zu kleinen Wert E_a . Abnehmender Sauerstoffpartialdruck als Folge der mit steigenden Heizraten zu höheren Temperaturen driftenden DTA-Peaks verstärkt somit die Verschiebung der DTA-Peaks zusätzlich zu höheren Temperaturen, d. h. die Steigung in Abb. 3 wird flacher.

Wie bereits oben erwähnt, ergibt sich bei den DTA-Experimenten die Reaktionsenthalpie für die Rückoxidation zu $\Delta H \approx -86,7 \text{ kJ/Mol}$. Nach P. K. Gallagher [3] liegt ΔH im Bereich zwischen $\Delta H = -24$ bis $-26,5 \text{ kcal/Mol}$ entspr. $\Delta H = -100,4$ bis $-110,9 \text{ kJ/Mol}$ (normiert auf $1/2 \text{ O}_2$). Diese Werte werden zunächst aus Gleichgewichtsmessungen ($\log \text{PO}_2$ gegen $1/T$; TG-Messungen) ermittelt. Die ergänzenden DSC-Messungen ergaben mit $\Delta H = 15,5 \text{ kcal/Mol}$ für den Abbau in N_2 -Atmosphäre bzw. $\Delta H = -28 \text{ kcal/Mol}$ für die Rückoxidation in O_2 -Atmosphäre (entsprechend 64,9 bzw. $-117,2 \text{ kJ/Mol}$) einen wesentlich kleineren bzw. größeren Wert (Durchschnittsbetrag aus beiden Extrema: 91 kJ/Mol).

Eine Hauptschwierigkeit bei der Ermittlung dieser Daten aus den DSC- bzw. DTA-Experimenten liegt bei der Festlegung der Integrationsgrenzen, da sich

ΔCp und somit auch die Basislinie im fraglichen Temperaturbereich stark ändern [3]. Wir haben diesen Einfluß bei unseren Messungen ebenfalls berücksichtigt und den Basislinienverlauf in entsprechenden Blindversuchen ermittelt (zum Verlauf der korrigierten Basislinie vgl. Abb. 4, Kurven 15, 16, 17, im Bereich 100–150 °C). Es muß dennoch eingeräumt werden, daß dieser Punkt die Meßgenauigkeit erheblich beeinflussen kann. Die DTA-Messungen enthalten weiterhin als unbekannte Größe die Umwandlungswärme tetragonal \leftrightarrow orthorhombisch [3]. $\text{Ba}_2\text{YC}_{1-x}\text{O}_{6.0}$ entsteht beim Abbau des Supraleiters von $\text{Ba}_2\text{YC}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ und kristallisiert tetragonal (P4/mmm), wie erst kürzlich nochmals auch mit Röntgeneinkristalldaten belegt wurde [18]. Dieser endotherme Betrag für die Umwandlungsenthalpie wird aber als vernachlässigbar klein eingeschätzt [3, 9], so daß er bei DTA- oder DSC-Experimenten bislang nicht erfaßt wurde.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der thermische Abbau des supraleitenden Materials $\text{Ba}_2\text{YC}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ in Ar-Atmosphäre unabhängig von der Zahl der Abbauzyklen im gleichen Temperaturbereich liegt. Der Temperaturbereich der Rückoxidation (Aufbau des supraleitenden Gitters) wird von der äußeren Beschaffenheit (Pulver oder kompaktes Material), dem Sauerstoffpartialdruck und der Anzahl der Rückoxidationszyklen beeinflußt. Der Beginn der Rückoxidation verschiebt sich bei einer Behandlung in einer Ar/H₂-Atmosphäre zu deutlich tieferen Temperaturen, was für technische Anwendungen von Bedeutung sein kann.

Die Experimente wurden mit der Simultan Thermoanalysenapparatur STA 429 der Fa. Netzsch ausgeführt. Probenträger: 6.225.6-70+S (DTA) bzw. 6.225.6-57+S (TG).

- [1] J. G. Bednorz u. K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang u. W. C. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [3] P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, S. A. Sunshine u. D. W. Murphy, *Mat. Res. Bull.* **22**, 995 (1987).
- [4] P. K. Gallagher, *Adv. Ceram. Mater.* 2, No. 3B, Spec. Iss. (1987).
- [5] H. U. Krebs u. R. Wördenecker, *J. Appl. Phys.* **63**(5), 1642 (1988).
- [6] Z. Gabelica, E. G. Derouane, J. P. Vigneron, Ph. Lambin, M. Renier, A. A. Lucas, G. Deconnick, F. Bodart u. G. Demortier, *Solid State Comm.* **64**, No. 9, 1221 (1987).
- [7] Y. K. Huang, K. Kadokawa, M. Van Sprang, A. C. Moleman u. A. A. Mendovsky, *J. Less, Common Metals* **136**, 169 (1987).
- [8] L. P. Cook, C. K. Chiang, W. Wong-Ng u. J. Blendell, *Adv. Ceram. Mater.* 2, No. 3B, Spec. Iss. (1987).
- [9] G. Roth, D. Ewert, G. Heger, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, F. D'Yvoire u. A. Revcolevschi, *Z. Phys.* **B69**, 21 (1987).
- [10] C. K. Chiang, L. P. Cook, S. S. Chang, J. E. Blendell u. R. S. Roth, *Adv. Ceram. Mater.* 2, No. 3B, Spec. Iss. (1987).
- [11] S. R. Dharwadkar, V. S. Jakkal, J. V. Yakhmi, I. K. Gopalakrishnan u. R. M. Iyer, *Solid State Comm.* **64**, No. 12, 1429 (1987).
- [12] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Yukino, T. Tanaka u. K. Kato, *Japanese J. Appl. Phys.* **26**, No. 5, L665 (1987).
- [13] T. Ozawa, A. Negishi, Y. Takahashi, R. Sakamoto u. H. Ihara, *Thermochim. Acta* **124**, 147 (1988).
- [14] H. E. Kissinger, *Analyst. Chem.* **29**, No. 11, 1702 (1957).
- [15] H. Eickenbusch, W. Paulus, E. Gocke, J. F. March, H. Koch u. R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* **99**, 1201 (1987).
- [16] H. Eickenbusch, W. Paulus, R. Schöllhorn u. R. Schlägl, *Mater. Res. Bull.* **22** (1987).
- [17] I. Haller, M. W. Shafer, R. Figat u. D. B. Goland, *Pure and Appl. Chem. im Druck*.
- [18] M. F. Garbauskas, R. W. Green, R. H. Arendt u. J. S. Kasper, *Inorg. Chem.* **27**, 871 (1988).