

Synthese platinreicher Al–Pt-Verbindungen durch Reaktionen im System Pt/AlI₃/I₂*

M. Sauer, A. Engel und H. Lueken

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1, W-5100 Aachen (FRG)

(Eingegangen am 25. Juli 1991)

Abstract

Experiments on chemical transport in the system Pt/AlI₃/I₂ (400 → 600 °C) yielded deposits of AlPt₃ (GaPt₃-type) in the high temperature zone. Reactions at a constant temperature (600 °C) produced the intermetallic compounds Al₃Pt₁₃, AlPt₃, AlPt₂ (PbCl₂-type) and Al₃Pt₆ (Ge₃Rh₅-type) depending on the ratio $p(\text{AlI}_3)/p(\text{I}_2)$. Using thermodynamic data the equilibrium conditions for the existence of the different phases can be evaluated and the experimental results interpreted.

Zusammenfassung

Bei Versuchen zum chemischen Transport im System Pt/AlI₃/I₂ (400 → 600 °C) wird AlPt₃ (GaPt₃-Typ) in der heißen Zone abgeschieden. Reaktionen bei konstanter Temperatur (600 °C) führen in Abhängigkeit von $p(\text{AlI}_3)/p(\text{I}_2)$ zu den Phasen Al₃Pt₁₃, AlPt₃, AlPt₂ (PbCl₂-Typ) und Al₃Pt₆ (Ge₃Rh₅-Typ). Mit Hilfe thermodynamischer Daten werden die Gleichgewichtsbedingungen für die Existenz der Phasen abgeschätzt und die Versuchsergebnisse interpretiert.

1. Einleitung

Schäfer u. Mitarb. [1, 2] beobachteten bei Experimenten zum chemischen Transport über Gaskomplexe im System Pd/AlI₃/I₂ von 375° nach 600 °C die Abscheidung von AlPd₂ in der heißen Zone. Daran anknüpfende Untersuchungen von Merker *et al.* [3] bei einer konstanten Temperatur von 600 °C zeigten, daß bei Variation des Mengenverhältnisses von AlI₃ (g) und I₂ (g) auch andere AlPd_x-Phasen gemäß der Reaktionsgleichung



erhalten werden können und bei minimalem Iod-Druck als aluminiumreichste Verbindung Al₃Pd₅ ($x = 1,67$) darstellbar ist. Reaktion (1) besitzt Triebkraft, weil die Al–Pd-Phasen genügend hohe negative Bildungsenthalpien aufweisen.

*Herrn Professor Ch. J. Raub zum 60. Geburtstag gewidmet.

Thermodynamisch ähnlich günstig sind die Verhältnisse bei Verwendung von Platin. Die Bildung seiner Phasen mit unedlen Metallen ist in einigen Fällen sogar stärker exotherm als im Falle des Palladiums [4, 5]. Es bietet sich daher an, entsprechend zu Gleichung (1), Reaktionen im System Pt/AlI₃/I₂ vorzunehmen.

Das Verhalten der Elemente Aluminium und Platin zueinander ist in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. Sie befassen sich im wesentlichen mit dem Zustandsdiagramm und den Kristallstrukturen [6–18] sowie den Bildungsenthalpien [19–24]. Zusammenstellungen über die erschienenen Arbeiten findet man in Lit. 9 und 12. Auf der platinreichen Seite des Systems Al–Pt – auf diesen Teil beziehen sich die von uns durchgeföhrten Untersuchungen – kennt man neben dem Mischkristall Al_xPt_{1-x} [10] die Phasen Al₃Pt₁₃ [10, 7], AlPt₃ [8], AlPt₂ [8, 11], Al₃Pt₅ [7] und AlPt [13, 14].

2. Versuchsdurchführung

Die Reaktionen werden in Ampullen aus Quarzglas (Innendurchmesser 1,2 cm, Länge ca. 18 cm, Volumen ca. 20 cm³) mit definierten Mengen von Platin-Pulver (Reinheitsgrad 99,9%, Degussa), Aluminium-Draht (99,999%, Koch-Light, Zinser Analytic, Frankfurt) und Iod (99,9%, Merck, Darmstadt) durchgeföhr. Die zunächst im Hochvakuum (5×10^{-7} mbar) bei 800 °C ausgeheizten Ampullen werden nach Beschickung mit den Edukten geköhlt (N₂(fl)) und im Vakuum abgeschmolzen. Versuche zum chemischen Transport im Temperaturgradienten ($T_1 \rightarrow 600$ °C mit $T_1 = 400, 450$ °C und höher; Dauer ca. 5 Tage) erfolgen entsprechend zu der in Lit. 1 und 2 gegebenen Vorschrift. Darüber hinaus führen wir in Anlehnung an das in Lit. 3 beschriebene Verfahren Reaktionen bei der konstanten Temperatur von 600 °C durch. Vor der dreitägigen Reaktionsphase, in der zunächst Aluminium mit Iod zu AlI₃ reagiert, muss man darauf achten, daß die Metalle räumlich voneinander getrennt sind. Einzelheiten hinsichtlich Einwaagen und röntgenographischer Charakterisierung (Guinier-Verfahren, Cu K α , Strahlung) sind Tabelle 1 zu entnehmen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Transport- und Eintemperatur-Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei Versuch 1 im Zweizonen-Ofen (400 → 600 °C) wird starker Bodenkörpertransport unter Abscheidung von AlPt₃ in der 600 °C heißen Zone beobachtet, wobei analog zur Bildung von AlPd₂ im entsprechenden Palladium-System [1, 2] die Beteiligung von Gaskomplexen anzunehmen ist. Erhöht man die Temperatur der Eduktseite auf 450 °C und darüber, findet kein Transport statt. Die intermetallische Phase bildet sich in diesen Fällen auf der Seite der Edukte (Versuch 2). Die für AlPt₃ (GaPt₃-

TABELLE 1

Experimente zum System Pt/Al₃I₂

Nr.	Molares Verhältnis Al:Pt:I ₂	Temperatur (°C)	Röntgeno- graphischer Befund	Gitterparameter (pm)		
				a	b	c
1	1:3,00:0,59	400→600	AlPt ₃ ^a	545,9(1)		780,8(1)
2	1:3,00:0,59	450→600 ^b	AlPt ₃	545,9(1)		781,3(3)
3	1:4,33:0,08 ^c	600	Al ₃ Pt ₁₃ ^d Al _x Pt _{1-x} ^e	771,6(1) 391,0(1)		782,8(3)
4	1:3,00:0,08 ^c	600	AlPt ₃	547,4(2)		781,9(7)
5	1:1,67:0,59	600	AlPt ₃	544,2(2)		779,7(3)
6	1:1,00:0,59	600	AlPt ₂ ^f	790,2(4)	540,2(4)	405,9(5)
7	1:0,67:0,59	600	Al ₃ Pt ₅ ^g	541,32(6)	1070,3(2)	395,20(5)

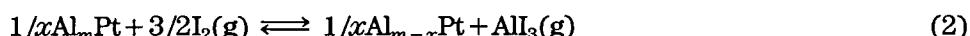
^aGaPt₃-Typ: *P4/mmb*; $a = 545,9(2)$ pm, $c = 780,6(3)$ pm für Al_{0,26}Pt_{0,74} [8].^bKein Transport, sondern Bildung von AlPt₃ auf der Eduktseite.^cZur Vermeidung eines hohen Ioddrucks, der zur Bildung iodhaltiger Bodenkörper führen kann [3], wurde der I₂-Anteil niedrig gewählt.^dTetragonal [10], siehe Text.^e $x \approx 0,1$; zum Vergleich: $a(\text{Pt}) = 392,4$ pm [18].^fPbCl₂-Typ: *Pbnm*; $a = 789,85(9)$ pm; $b = 540,07(9)$ pm; $c = 405,47(5)$ pm [8].^gGe₃Rh₅-Typ: *Pbam*; $a = 541,0$ pm; $b = 1070,0$ pm; $c = 395,0$ pm [7].

Typ) erhaltenen Gitterkonstanten liegen in der Nähe der für die Phase Al_{0,26}Pt_{0,74} angegebenen Parameter-Werte [8]. In den Guinier-Diagrammen beider Versuche sind eine Reihe von Fremdreflexen deutlich erkennbar, die wir – entsprechend zu den Beobachtungen im Palladium-System [3] – wegen der eingesetzten relativ großen Iod-Mengen auf iodhaltige Bodenkörper zurückführen.

Bei den Eintemperatur-Versuchen (3–7) können durch Vergrößerung des Al:Pt-Verhältnisses – ausgehend von 1:4,33 (\equiv Al₃Pt₁₃) – die vier platinreichen Verbindungen Al₃Pt₁₃, AlPt₃, AlPt₂ und Al₃Pt₅ dargestellt werden. Allerdings liefern die pulverförmig anfallenden Präparate keine fremdreflexfreien Guinier-Diagramme, sondern zeigen jeweils zwei bis vier zusätzliche schwache Linien, die mit Ausnahme von Versuch 3 keiner bekannten Al-Pt-Verbindung zugeordnet werden können. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die in Versuch 3 für die tetragonale kristallisierende Phase Al₃Pt₁₃ gemessenen Gitterkonstanten von $a = 771,6$ pm und $c = 782,8$ entsprechen einem Platin-Gehalt von ca. 79 at.% am aluminiumarmen Rande des von Bronger und Klemm [10] gefundenen Homogenitätsbereiches. Zusätzliche Reflexe lassen sich kubisch indizieren mit $a = 391,0$ pm und zeigen durch Vergleich mit der Gitterkonstanten von Platin (392,4 pm [18]), daß als weitere Phase der Al_xPt_{1-x}-Mischkristall vorliegt. In den Versuchen 4 und 5 wird jeweils die Phase im GaPt₃-Typ erhalten, wobei die Verkleinerung des Zellvolumens bei Versuch 5 im Vergleich zu 4 (1,5%) für einen wachsenden Einbau von Aluminium spricht – im Einklang mit der deutlichen Phasenbreite dieser Verbindung

[8]. Der in den Versuchen 1 und 2 gegenüber 4 trotz desselben vorgegebenen Metallverhältnisses beobachtete Unterschied in den Gitterparametern und dem daraus zu folgernden niedrigeren Platin-Gehalt sollte mit der oben erwähnten Bildung Iod- (und Platin-)haltiger Bodenkörper zusammenhängen. Für die beiden anderen Verbindungen, AlPt₂ (Versuch 6) und Al₃Pt₅ (Versuch 7), deren Homogenitätsbereiche laut Zustandsdiagramm relativ schmal sind, werden Gitterparameter erhalten, die in Übereinstimmung mit den Literatur-Werten sind ([8, 11, 7]). Bemerkenswert ist allerdings, daß AlPt₂ hier mit einer Struktur beobachtet wird (PbCl₂-Typ), die man nach früheren Untersuchungen erst oberhalb von ca. 1000 °C erwartet [8, 9, 11].

Um die experimentellen Befunde der Eintemperaturversuche zu interpretieren, haben wir die bei den Reaktionen herrschenden Bedingungen mit jenen verglichen, die sich mit Hilfe thermodynamischer Daten für die Existenzbereiche der Phasen abschätzen lassen. Zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen den im Gleichgewicht stehenden intermetallischen Phasen und der Zusammensetzung der Gasphase wird – entsprechend zu Gleichung (2) in Lit. 3 – die allgemeine Reaktionsgleichung



zugrunde gelegt. (Bei der Reaktionstemperatur von 600 °C spielen Al₂I₆(g) und I(g) gegenüber AlI₃(g) bzw. I₂(g) nur eine untergeordnete Rolle [25].) Dabei sind die Substanzformeln der intermetallischen Phasen jeweils auf ein Platin bezogen worden. Die Gleichgewichtskonstante für Beziehung (2) lautet $K_p = p(\text{AlI}_3)/p(\text{I}_2)^{3/2}$.

Die zur Berechnung der K_p -Werte verwendeten Standard-Werte ΔH^0 und S^0 wurden für Platin, Aluminium, AlI₃ und I₂ aus Tabellen entnommen [26]. Hinsichtlich der Al-Pt-Phasen liegen experimentell bestimmte Bildungsenthalpien für einige Zusammensetzungen vor [19, 20]. Die in Tabelle 2

TABELLE 2

Bildungsenthalpien der platinreichen Al-Pt-Phasen [19, 20] und berechnete Gleichgewichtskonstanten für Reaktion (2)

Al-Pt-Phase	$-\Delta H(\text{Al}_m\text{Pt})^a$ (kJ mol ⁻¹)	K_p^b (bar ^{-1/2})
Al _x Pt _{1-x}	– ^c	
Al ₃ Pt ₁₃	66(2) {	$\approx 8 \times 10^{-2}$
AlPt ₃	93(3) {	$\approx 8 \times 10^1$
AlPt ₂	132(4) {	$\approx 5 \times 10^4$
Al ₃ Pt ₅	145(5) {	$\approx 7 \times 10^6$
AlPt	201(6)	

^aKorrespondierende $-\Delta H(\text{AlPt}_x)$ -Werte (in kJ mol⁻¹): Al₃Pt₁₃ (68,5); AlPt₃ (67,0); AlPt₂ (62,0); Al₃Pt₅ (58,5); AlPt (48,0).

^b $K_p = p(\text{AlI}_3)/p(\text{I}_2)^{3/2}$ für die im Gleichgewicht stehenden, in den benachbarten Zeilen angegebenen Phasen.

^cErmittlung von ΔH aus den in Lit. 19 angegebenen Daten ist zu ungenau.

aufgeführten $\Delta H(\text{Al}_m\text{Pt})$ -Werte wurden daraus unter der Annahme abgeleitet, daß die intermetallischen Phasen die den Substanzformeln entsprechenden festen Zusammensetzungen haben. Die S^0 -Werte der intermetallischen Phasen können in guter Näherung entsprechend den jeweiligen Anteilen aus den Entropie-Werten der Elemente [27] zusammengesetzt werden.

Die sich ergebenden K_p -Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Dabei ist auf Angaben zum platinreichen Mischkristall verzichtet worden, weil eine verlässliche Abschätzung von Zusammensetzung und Bildungsenthalpie aus den vorliegenden Daten [9, 19] nicht möglich ist. Zur Genauigkeit der K_p -Werte ist generell anzumerken, daß sie eng mit dem kaum abschätzbareren Fehler der $\Delta H(\text{Al}_m\text{Pt})$ -Differenzen für die im Gleichgewicht stehenden Al-Pt-Phasen korreliert ist. (Bei Einbeziehung der in Tabelle 2 angegebenen Fehlerbereiche der $\Delta H(\text{Al}_m\text{Pt})$ -Werte können sich die K_p -Werte im ungünstigsten Fall noch um eine Größenordnung verändern.) Zur Stützung der durchgeföhrten Betrachtung sei aber ein Vergleich mit dem Al-Pd-System angeführt, dessen Phasen sehr ähnliche Bildungsenthalpien aufweisen wie die des Al-Pt-Systems [28, 24]. Der für das Gleichgewicht zwischen AlPt_2 und AlPt_3 ermittelte K_p -Wert hat mit ca. $80 \text{ bar}^{-1/2}$ nahezu die gleiche Größe wie der für ein entsprechendes Gleichgewicht im Palladium-System durch chemische Analyse genau bestimmte K_p -Wert von $72 \text{ bar}^{-1/2}$ [3].

Die zum Zwecke des Vergleichs mit den berechneten K_p -Werten benötigten Partialdrucke von AlI_3 und I_2 bei den Experimenten haben wir über die eingesetzten Substanzmengen und die röntgenographischen Ergebnisse abgeschätzt. Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: In Versuch 3 werden $\text{Al}_3\text{Pt}_{13}$ (Hauptbestandteil) und die aluminiumärmere Phase $\text{Al}_x\text{Pt}_{1-x}$ beobachtet, die – Gleichgewicht vorausgesetzt – minimalen ($\text{Al}_3\text{Pt}_{13}$) bzw. maximalen ($\text{Al}_x\text{Pt}_{1-x}$) Aluminium-Gehalt aufweisen müssen. Das Auftreten der beiden festen Phasen ist zu erwarten, wenn man das durch die Einwaage vorgegebene Al:Pt-Verhältnis von 0,187:0,813 mit den abgeschätzten Grenzzusammensetzungen der Phasen $\text{Al}_3\text{Pt}_{13}$ (ca. 0,21:0,79; s.o.) und $\text{Al}_x\text{Pt}_{1-x}$ (mindestens 0,1:0,9 bei 1200 °C [10]) vergleicht. Bei dieser Betrachtung der Al:Pt-Bilanz kann der Aluminium-Anteil, der in Form von AlI_3 für die Gasphase benötigt wird, außer acht gelassen werden; denn entsprechend dem für das Gleichgewicht $\text{Al}_3\text{Pt}_{13}/\text{Al}_x\text{Pt}_{1-x}$ zu erwartenden kleineren K_p -Wert im Vergleich zu $K_p = 8 \times 10^{-2} \text{ bar}^{-1/2}$ für das Gleichgewicht $\text{AlPt}_3/\text{Al}_3\text{Pt}_{13}$ ist dieser Anteil sehr gering. Versuch 4 liefert die Phase AlPt_3 , hier mit einem aus den Gitterkonstanten ableitbaren niedrigeren Aluminium-Gehalt als bei $\text{Al}_{0,26}\text{Pt}_{0,74}$ [8]. Auch dieses Resultat ist in Anbetracht des Homogenitätsbereiches dieser Phase [9] erwartungsgemäß, da die Metalle im Verhältnis 0,25:0,75 vorgegeben wurden und die in der Gasphase vorhandenen AlI_3 -Anteile zur Einstellung von $p(\text{AlI}_3)/p(\text{I}_2)^{3/2} > 8 \times 10^{-2} \text{ bar}^{-1/2}$ bei der Aluminium-Bilanz kaum ins Gewicht fallen. Im Versuch 5 läßt sich ebenfalls röntgenographisch nur die Phase AlPt_3 nachweisen, wobei die Gitterkonstanten darauf hindeuten, daß hier der Aluminium-Anteil größer ist als der Formel $\text{Al}_{0,26}\text{Pt}_{0,74}$ [8] entspricht. Aufgrund der thermodynamischen Betrachtung ist das Ausbleiben einer denkbaren AlPt_2 -Bildung nicht überraschend: Stellt man

bei der AlPt_3 -Phase eine geringe Erhöhung des Aluminium-Anteils von 1 oder 2% in Rechnung, wird für $p(\text{AlI}_3)/p(\text{I}_2)^{3/2}$ ein Wert von 75 bzw. $14 \text{ bar}^{-1/2}$ erhalten, so daß man sich in einem Bereich unterhalb des K_p -Wertes für das Gleichgewicht $\text{AlPt}_2/\text{AlPt}_3$ ($80 \text{ bar}^{-1/2}$) befindet. In Versuch 6 ist ebenso wie in 7 mit der Bildung der bei minimalem Iod-Druck neben AlI_3 stabilen Al-Pt-Phase zu rechnen, da genügende Mengen Aluminium vorgegeben sind, um das bei der Reaktion von AlI_3 mit Platin freiwerdende Iod wieder in AlI_3 zu überführen. Nur in Versuch 7 jedoch bildet sich in Analogie zum entsprechenden System mit Palladium [3] als aluminiumreichste Verbindung die Phase im Ge_3Rh_5 -Typ. Wir vermuten, daß sich bei Versuch 6 Nebenreaktionen bemerkbar machen, die nie ganz auszuschließen sind, hier aber wegen des relativ geringen vorgegebenen Aluminium-Überschusses ins Gewicht fallen. Wird ein Teil des Aluminiums dem Gleichgewicht z.B. durch Oxidbildung entzogen, so daß I_2 nicht vollständig abreagiert, kann der Wert für $p(\text{AlI}_3)/p(\text{I}_2)^{3/2}$ zur Bildung von Al_3Pt_5 (ca. $7 \times 10^6 \text{ bar}^{-1/2}$) nicht erreicht oder überschritten werden, und es kommt nur zur Bildung von AlPt_2 .

Um das System Pt/ AlI_3/I_2 weitergehend zu charakterisieren und z.B. durch einen bei 600°C liegenden Schnitt in das Al-Pt-Zustandsdiagramm die Phasengrenzen der platinreichen Verbindungen zu erfassen, müssen die hier nur an wenigen Stützstellen hinsichtlich des Partialdruckverhältnisses von AlI_3 und I_2 vorgenommenen Untersuchungen in feinen Abstufungen ausgeführt werden. Soll das Präparationsverfahren zur Ermittlung von thermodynamischen Daten der platinreichen Al-Pt-Phasen herangezogen werden, ist es erforderlich, die im Gleichgewicht vorliegenden Partialdrucke von AlI_3 und I_2 über den Phasen durch Analyse verlässlich zu ermitteln, wie es im Fall der Untersuchung am entsprechenden Palladium-System geschehen ist [3]. Darüberhinaus muß der Bodenkörper analysiert werden, wobei besonderes Augenmerk auf die Einkristallzucht gelenkt werden sollte, damit die bisher nur an pulvelförmigen Präparaten bestimmten Kristallstrukturen verfeinert werden können. Auch in dieser Hinsicht eröffnen sich mit der hier angewendeten Methode neue Möglichkeiten, wie im Fall des Systems Al-Pd gezeigt wurde [3].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 H. Schäfer und M. Trenkel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **414** (1975) 137.
- 2 H. Schäfer und J. Nowitzki, *J. Less-Common Met.*, **61** (1978) 47.
- 3 H.-B. Merker, H. Schäfer und B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.*, **462** (1980) 49.
- 4 H. Schulz, K. Ritapal, W. Bronger und W. Klemm, *Z. anorg. allg. Chem.*, **357** (1968) 299.
- 5 C. Colinet, A. Pasturel und K. H. J. Buschow, *Metall. Trans. A*, **18** (1987) 903.

- 6 M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- 7 R. Huch und W. Klemm, *Z. anorg. allg. Chem.*, 329 (1964) 123.
- 8 T. Chattopadhyay und K. Schubert, *J. Less-Common Met.*, 41 (1975) 19.
- 9 A. J. McAlister und D. J. Kahan, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7 (1986) 47.
- 10 W. Bronger und W. Klemm, *Z. anorg. allg. Chem.*, 319 (1962) 58.
- 11 T. Chattopadhyay und K. Schubert, *J. Less-Common Met.*, 45 (1976) 79.
- 12 M. Ellner, U. Kattner und B. Predel, *J. Less-Common Met.*, 87 (1982) 305.
- 13 S. Bhan und H. Kudielka, *Z. Metallkd.*, 69 (1978) 333.
- 14 R. Ferro, R. Capelli und G. Rambaldi, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.*, 34 (1963) 45.
- 15 E. Zintl, A. Harder und W. Haucke, *Z. Phys. Chem., Abt. B*, 35 (1937) 354.
- 16 L. E. Edshammar, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 2683.
- 17 K. Schubert, *Z. Kristallogr.*, 148 (1978) 193.
- 18 P. Villars und L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 1, 2nd edn., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1991.
- 19 R. Ferro, R. Capelli, A. Borsese und G. Centineo, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.*, 45 (1968) 54.
- 20 R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser und K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973.
- 21 P. R. Wengert und L. Spanoudis, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57 (1974) 94.
- 22 Y. S. Naiborodenco, G. V. Lavrenchuk und V. M. Filatov, *Poroshk. Metall.*, 12 (1982) 909.
- 23 J.-J. Lee und F. Sommer, *Z. Metallkd.*, 76 (1985) 750.
- 24 C. Colinet, A. Bessoud und A. Pasturel, *Z. Metallkd.*, 77 (1986) 798.
- 25 H.-B. Merker, *Dissertation*, Universität Münster, 1979.
- 26 I. Barin und O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- 27 O. Kubaschewski und C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th edn., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1979.
- 28 R. Ferro und R. Capelli, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.*, 34 (1963) 659.