

Dampfdruckmessungen an binären geschmolzenen Mischungen aus Erdalkalimetall- und Alkalimetallchloriden*

H.-H. EMONS, G. BRÄUTIGAM und R. THOMAS

*Sektion Chemie, Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“, 42 Merseburg, DDR*

Eingegangen am 9. März 1976

Mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmethode wurden die Dampfdrücke von NaCl, KCl, RbCl, CaCl₂, SrCl₂ und BaCl₂ sowie die Verdampfungsenthalpien bestimmt und soweit möglich mit Literaturwerten verglichen. Weiterhin wurden die Dampfdruckisothermen der binären Mischungen SrCl₂—(NaCl, KCl), CaCl₂—KCl, BaCl₂—(NaCl, KCl), CaCl₂—RbCl, SrCl₂—RbCl und BaCl₂—RbCl bestimmt.

Using the Knudsen effusion method the vapour pressure of NaCl, KCl, RbCl, CaCl₂, SrCl₂, and BaCl₂ as well as the corresponding enthalpies of vaporization have been determined and — provided it has been possible — compared with literature data. Further the isotherms of vapour pressure of binary mixtures SrCl₂—(NaCl, KCl), CaCl₂—KCl, BaCl₂—(NaCl, KCl), CaCl₂—RbCl, SrCl₂—RbCl, and BaCl₂—RbCl have been established.

При помощи эффузионного метода Кнудсена были определены давления пара NaCl, KCl, RbCl, CaCl₂, SrCl₂ и BaCl₂ и также соответствующие энтальпии испарения и сопоставлены — пока это было возможно — с литературными значениями. Также были определены изотермы давления пара двойных смесей SrCl₂—(Na, K)Cl, CaCl₂—KCl, BaCl₂—(Na, K)Cl, CaCl₂—RbCl, SrCl₂—RbCl и BaCl₂—RbCl.

Die Methoden zur Bestimmung von Dampfdrücken geschmolzener Salze lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen [1—3].

Direkte Methoden:

- Siedepunktmethode [1, 4—6],
- Effusions-Torsions-Methode [7, 8],
- Rodebush—Dixon-Methode [2, 9, 10].

Indirekte Methoden:

- Mitführungsmethode [3, 6, 7, 11],
- Knudsen-Effusionsmethode [3, 12—15].

* Vorgetragen an der I. Konferenz der Sozialistischen Länder über die Chemie und Elektrochemie geschmolzener Salze, Smolenice, November 24—26, 1975.

Direkte Methoden zeichnen sich durch einen relativ einfachen apparativen Aufbau aus, sind unabhängig von der Molmasse des Dampfes, stellen aber hohe thermische Anforderungen an die Substanzen und das Gefäßmaterial.

Indirekte Methoden setzen zur Berechnung des Dampfdruckes die Kenntnis der Molmasse des Dampfes voraus. Die Molmasse der Alkalimetallchloride vergrößert sich z. B. durch Assoziation in der Dampfphase.

Von binären Mischungen Erdalkalimetall—Alkalimetallchlorid sind bisher Dampfdruckmessungen an den Systemen SrCl_2 —(NaCl , KCl) [16, 17], CaCl_2 — RbCl [18] und BaCl_2 — CsCl [19] bekannt (s. auch [20, 21]).

Mittels der Knudsen-Effusionsmethode bestimmten wir die Dampfdrücke von:

NaCl : 1073—1243 K;	KCl : 1063—1243 K,
RbCl : 993—1223 K;	CaCl_2 : 1063—1213 K,
SrCl_2 : 1153—1233 K;	BaCl_2 : 1238—1333 K,

sowie der Mischungen

SrCl_2 —(NaCl , KCl); CaCl_2 — KCl bei 1073 K,
 BaCl_2 —(NaCl , KCl) bei 1243 K,
 CaCl_2 — RbCl bei 1093, 1173, 1243 K,
 SrCl_2 — RbCl bei 1023, 1098, 1173, 1243 K,
 BaCl_2 — RbCl bei 1023, 1093, 1173, 1243 K.

Experimenteller Teil

Die Effusionsmethode nach Knudsen [22] beruht auf der Definition des Druckes nach der kinetischen Gastheorie als Teilchenstrom pro Fläche. Wird diese Fläche durch ein Loch in der Wand eines geschlossenen Gefäßes dargestellt, verläßt ein Teilchenstrom die Zelle, der dem Druck im Gefäß proportional ist. Der Dampfdruck läßt sich nach Gleichung (1) berechnen

$$p = \frac{M_v}{F_i t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (1)$$

M_v — Masseverlust,
 F_i — Fläche der Effusionsöffnung,
 t — Zeit,
 M — Molmasse.

Carlson [3, 23] wies durch Effusionsuntersuchungen an Quecksilberdämpfen nach, daß eine reine Molekularströmung (Gleichung (1)) bis zu einem Druck von 0,07 Torr = 9,33254 Pa vorliegt. Bei höheren Drücken treten merkliche Zusammenstöße von Molekeln in der Gasphase auf. Die Strömungsverhältnisse an der Effusionsöffnung gehen in eine innere Reibungsströmung über. Für die hydrodynamische Strömung gilt Gleichung (2)

$$p = \frac{M_v}{F_i t} \sqrt{\frac{2,303 RT}{M}} \quad (2)$$

Wahlbeck [24] diskutiert die hydrodynamische Strömung im Bereich $0,01 d > \Lambda$ (d = Lochdurchmesser der Effusionszelle, Λ = mittlere freie Weglänge), wobei im Gebiet $8 d > \Lambda > \sim 0,01 d$ ein Übergang zwischen beiden Strömungsarten existiert. Hirschwald und Mitarb. [25] diskutierten eine Molekularströmung bis zu einem Verhältnis $d/\Lambda < 0,25$. In dieser Arbeit erfolgte die Bestimmung der Dampfdrücke der Erdalkalimetallchloride nach Gleichung (1), da die Bedingung $d/\Lambda < 25$ im untersuchten Temperaturbereich erfüllt war. Für die Berechnung der Dampfdrücke der Alkalimetallchloride sowie der geschmolzenen Mischungen wurde Gleichung (2) verwendet. Die zur Messung der Dampfdrücke verwendete Apparatur ist in [12] ausführlich beschrieben.

Die Bestimmung des effektiven Querschnittes der Effusionszellen erfolgte durch Eichung mit Quecksilber [12, 26, 27] und durch mikroskopische Ausmessung [8, 13, 14, 27, 28] unter Verwendung der Clausing Faktoren [29, 30]. Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen ergibt sich für die Dampfdrücke ein relativer Fehler von 2 bis 3%. Für die Messungen bei 970°C vergrößert sich dieser im Bereich kleiner Erdalkalimetallchloridkonzentrationen auf 5%. Die verwendeten Substanzen und Analysenmethoden sind ausführlich in [31] beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Dampfdruckmessungen an Alkalimetallchloriden

Es sind zahlreiche Untersuchungen über die Struktur und Zusammensetzung der Gasspezies bekannt, wobei vornehmlich dimere Moleküle gefunden wurden. In Tabelle 1 sind die Dimerenanteile der Alkalimetallchloride, der untersuchte Temperaturbereich, die verwendeten Methoden und die Autoren aufgeführt. Der Überblick zeigt, daß abhängig von der Untersuchungsmethode unterschiedliche Dimerisationsgrade erhalten werden. Das Gleichgewicht $(MX)_2 \rightleftharpoons 2 MX$ ver-

Tabelle 1

Dimerenanteil im Dampf der Alkalimetallchloride in Abhängigkeit von der Temperatur

Salz	Methode	Temperaturbereich K	Dimerisationsgrad %	Literatur
NaCl			25—75	[32]
NaCl	Massenspektrometrie	874— 934	16—11	[33]
NaCl	Siedepunkt/Mitführungsmethode	1290—1416	48—43	[1]
NaCl	Massenspektrometrie	931—1037	35	[34]
NaCl	Dampfdichtemessung	1277—1406	60—32	[35]
KCl	Massenspektrometrie	872— 967	10— 8	[34]
KCl	Rodebush—Dixon	1300	25	[36]
KCl	Massenspektrometrie		15,5	[37]
KCl	Siedepunkt/Mitführungsmethode	1250—1473	32—26	[1]
KCl	Dampfdichtemessung	1364—1404	32—26	[35]
RbCl	Massenspektrometrie	868— 956	8	[34]
RbCl	Massenspektrometrie		11	[37]
RbCl	Massenspektrometrie	880	25	[38]
RbCl	Dampfdichtemessung	1350—1415	17—11	[35]
RbCl	Rodebush—Dixon	1276—1429	16	[9]

Tabelle 2

Koeffizienten der August'schen Gleichung für die untersuchten Alkalimetallchloride NaCl, KCl und RbCl

Salz	A	B	ΔH° kJ mol ⁻¹	Temperaturbereich K
NaCl	9422,3	8,403	180,5±18,8	1073—1243
KCl	9834,5	8,993	188,4± 9,2	1063—1243
RbCl	8045,2	7,636	154,1± 3,8	993—1223

Tabelle 3

Vergleich der gemessenen ΔH° -Werte der Alkalimetallchloride mit Literaturdaten

Salz	Methode	Temperaturbereich K	ΔH° kJ mol ⁻¹	Literatur
NaCl	Knudsen-Eff.	873—1073	213,1	[39]
NaCl	Rodebush—Dixon	1322—1441	177,5	[40]
NaCl	Rodebush—Dixon	1249—1428	180,5	[41]
NaCl	Siedepunkt	1083—1373	220,2	[1]
NaCl	Siedepunkt	983—1033	216,9	[42]
NaCl	Siedepunkt	1249—1428	179,6	[43]
NaCl	Siedepunkt	1429—1703	185,5	[4]
NaCl	Knudsen-Eff.	1015—1439	192,6	[38]
NaCl	Siedepunkt	1433—1723	195,5	[15]
NaCl	Knudsen-Eff.	868— 966	142,8	[34]
NaCl	Knudsen-Eff.	1073—1243	180,5±18,8	d. Arbeit
KCl	Mitführung	759—1024	211,0	[44]
KCl	Siedepunkt	1389—1691	169,6	[4]
KCl	Siedepunkt	1323—1423	175,8	[45]
KCl	Siedepunkt	1179—1378	173,8	[43]
KCl	Siedepunkt	1170—1466	173,3	[46]
KCl	Siedepunkt	1250—1473	175,8	[1]
KCl	Siedepunkt	1393—1688	180,5	[15]
KCl	Rodebush—Dixon	1179—1378	174,6	[41]
KCl	Knudsen-Eff.	1043—1143	178,4	[17]
KCl	Knudsen-Eff.	1063—1243	188,4±9,2	d. Arbeit
RbCl	Knudsen-Eff.	868— 956	190,1	[34]
RbCl	Mitführung	831— 944	174,2	[44]
RbCl	Siedepunkt	1434—1657	150,7	[4]
RbCl	Siedepunkt	1173—1493	169,1	[47]
RbCl	Mitführung	1213—1372	152,4	[40]
RbCl	Knudsen-Eff.	873—1405	175,4	[38]
RbCl	Knudsen-Eff.	993—1123	152,0	[18]
RbCl	Siedepunkt	1415—1668	195,1	[15]
RbCl	Knudsen-Eff.	993—1223	154,1±3,8	d. Arbeit

Tabelle 4

Koeffizienten der August'schen Gleichung für die untersuchten Erdalkalimetallchloride CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2

Salz	A	B	$\Delta H^{v/l}$ kJ mol ⁻¹	Temperaturbereich K
CaCl_2	10493	7,833	201,0±14,7	1063—1213
SrCl_2	14880	10,528	277,2±14,7	1153—1233
BaCl_2	12683	8,726	242,8±14,7	1238—1333

Tabelle 5

Vergleich der gemessenen $\Delta H^{v/l}$ -Werte der Erdalkalimetallchloride mit Literaturwerten

Salz	Methode	Temperaturbereich K	$\Delta H^{v/l}$ kJ mol ⁻¹	Literatur
CaCl_2	Knudsen-Eff.	1063—1163	173,3	[18]
CaCl_2	Knudsen-Eff.	1073—1273	226,5	[48]
CaCl_2	Eff.-Torsion	1110—1281	260,0± 8,4	[49]
CaCl_2	Siedepunkt	1591—1701	263,8±21,0	[50]
CaCl_2	Siedepunkt	1173—1323	184,2	[51]
CaCl_2	Knudsen-Eff.	1063—1213	201,0±14,7	d. Arbeit
SrCl_2	Siedepunkt	1620—1710	255,4±21,0	[50]
SrCl_2	Knudsen-Eff.	893—1141	$\Delta H^{v/s}$ 291,8	[39]
SrCl_2	Knudsen-Eff.	1058—1422	309,8±12,6	[52]
SrCl_2	Knudsen-Eff.	1153—1233	277,2±14,7	d. Arbeit
BaCl_2	Siedepunkt	1588—1710	255,4±21,0	[50]
BaCl_2	Knudsen-Eff.	1238—1333	242,8±14,7	d. Arbeit

schiebt sich mit steigender Temperatur und wachsendem Radius der Alkalimetallionen zugunsten der Bildung von monomeren Spezies. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes läßt sich durch die Beziehung

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B \quad (3)$$

beschreiben.

In Tabelle 2 sind die von uns erhaltenen Werte für die Konstanten der Gleichung (3) und die Verdampfungsenthalpien zusammengefaßt. In Tabelle 3 sind die Verdampfungsenthalpien im Vergleich mit Literaturwerten dargestellt. Die gemessenen Dampfdrücke der Alkalimetallchloride zeigen innerhalb der Fehlergrenzen

Tabelle 6

Dampfdruckdaten der Systeme $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$ und $\text{SrCl}_2\text{—(NaCl, KCl)}$

$\text{CaCl}_2\text{—KCl}$ (825°C)		$\text{SrCl}_2\text{—NaCl}$ (800°C)		$\text{SrCl}_2\text{—KCl}$ (800°C)	
x_{CaCl_2}	P_{KCl} , Pa	x_{SrCl_2}	P_{NaCl} , Pa	x_{SrCl_2}	P_{KCl} , Pa
0,105	122,80	0,107	48,36	0,107	75,55
0,113	119,11	0,211	42,38	0,214	64,05
0,122	115,76	0,302	34,06	0,235	60,48
0,299	75,53	0,414	26,20	0,305	52,93
0,315	71,83	0,510	21,02	0,422	38,25
0,332	62,51	0,601	16,88	0,506	27,37
0,205	101,95	0,715	10,73	0,551	28,69
0,498	34,90	0,811	7,36	0,635	17,92
0,600	19,69			0,745	14,33
0,746	6,57			0,805	6,39
0,902	1,45				

Tabelle 7

Dampfdruckdaten der Systeme $\text{BaCl}_2\text{—(NaCl, KCl)}$ bei 970°C

$\text{BaCl}_2\text{—NaCl}$		$\text{BaCl}_2\text{—KCl}$	
x_{BaCl_2}	P_{NaCl} , Pa	x_{BaCl_2}	P_{KCl} , Pa
0,163	730,10	0,140	1400,98
0,229	646,51	0,272	1106,27
0,296	608,22	0,361	958,72
0,370	539,81	0,508	709,09
0,440	483,47	0,646	466,92
0,478	447,36	0,777	261,41
0,565	348,65	0,826	184,64
0,644	271,32	0,896	121,28
0,645	268,10	0,918	80,22
0,725	187,61		
0,787	133,32		
0,894	78,18		
0,937	45,94		

der Messungen ebenso wie die berechneten Verdampfungsenthalpien eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

Dampfdruckmessungen an Erdalkalimetallchloriden

Analog zu den Alkalimetallchloriden läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke von CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2 mit Hilfe der August'schen Gleichung

(3) angeben (Tabelle 4). Die Berechnung der Dampfdrücke erfolgte nach Gleichung (1). Die von uns bestimmten Verdampfungsenthalpien sind in Tabelle 5 Literaturdaten gegenübergestellt. Mit Ausnahme von CaCl_2 ergibt sich für die Verdampfungsenthalpien eine gute Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren. Im Gegensatz zu den Alkalimetallchloriden treten in den Absolutwerten

Tabelle 8
Dampfdruckdaten des Systems $\text{CaCl}_2\text{—RbCl}$

820°C		900°C		970°C	
x_{CaCl_2}	$P_{\text{RbCl}}, \text{Pa}$	x_{CaCl_2}	$P_{\text{RbCl}}, \text{Pa}$	x_{CaCl_2}	$P_{\text{RbCl}}, \text{Pa}$
0,123	220,12	0,120	666,41	0,161	1596,86
0,210	166,19	0,180	548,40	0,210	1414,00
0,304	115,58	0,289	454,72	0,290	1133,75
0,324	98,19	0,390	294,79	0,358	877,58
0,456	67,15	0,455	216,89	0,419	625,16
0,735	20,01	0,722	75,95	0,510	488,65
0,825	13,04	0,772	61,66	0,614	362,62
0,895	10,77	0,848	42,12	0,700	234,62
		0,934	22,52	0,803	193,62
				0,871	102,14
				0,913	52,33

Tabelle 9
Dampfdruckdaten des Systems $\text{SrCl}_2\text{—RbCl}$

750°C		825°C		900°C		970°C	
x_{SrCl_2}	$P_{\text{RbCl}}, \text{Pa}$						
0,125	59,58	0,110	258,99	0,130	622,24	0,122	1628,65
0,226	50,48	0,213	191,10	0,260	503,94	0,180	1433,10
0,292	38,94	0,330	142,07	0,369	340,40	0,224	1389,35
0,363	30,74	0,436	112,71	0,512	202,34	0,234	1350,08
0,425	25,49	0,481	94,11	0,541	170,32	0,337	966,73
0,526	19,09	0,558	67,79	0,610	144,69	0,412	765,95
0,590	12,36	0,681	41,98	0,674	108,26	0,419	741,15
0,662	7,73	0,794	17,96	0,717	67,35	0,475	618,56
0,731	6,07			0,762	51,81	0,520	447,43
				0,810	44,44	0,529	487,37
				0,894	22,24	0,672	260,29
						0,681	219,48
						0,746	198,38
						0,855	93,67
						0,928	39,22

der Dampfdrucke zum Teil erhebliche Differenzen auf. Eine mögliche Fehlerquelle bei der Knudsen-Effusion kann der geringe Massenverlust pro Zeiteinheit sein. Die Erdalkalimetallchloride CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2 sind nach neuesten Untersuchungen von Schäfer [53] im Dampf gering assoziiert.

Dampfdruckisothermen der geschmolzenen Mischungen

$\text{CaCl}_2\text{—KCl}$ (825°C), $\text{SrCl}_2\text{—(Na, K)Cl}$ (800°C) und $\text{BaCl}_2\text{—(Na, K)Cl}$ (970°C)

Die Dampfdruckwerte der Systeme $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$ und $\text{SrCl}_2\text{—(Na, K)Cl}$ sind in Tabelle 6 enthalten. Die erhaltenen Dampfdruckwerte der Mischungen $\text{SrCl}_2\text{—(NaCl, KCl)}$ stimmen sehr gut mit den Daten von *Naryshkin* und *Glazhov* [16, 17] überein. Tabelle 7 enthält die erstmalig bestimmten Dampfdruckwerte der Systeme $\text{BaCl}_2\text{—(NaCl, KCl)}$. Die Abweichungen der Dampfdruckisothermen von der Raoult'schen Gerade verstärken sich in der Reihenfolge

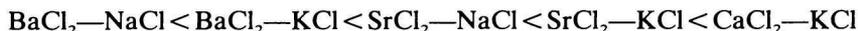


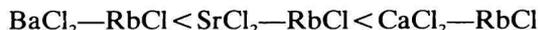
Tabelle 10

Dampfdruckdaten des Systems $\text{BaCl}_2\text{—RbCl}$

750°C		900°C		970°C	
x_{BaCl_2}	$P_{\text{RbCl}}, \text{Pa}$	x_{BaCl_2}	$P_{\text{RbCl}}, \text{Pa}$	x_{BaCl_2}	$P_{\text{RbCl}}, \text{Pa}$
0,133	60,62	0,118	612,10	0,129	1426,08
0,258	45,65	0,137	534,45	0,157	1398,75
0,319	31,41	0,162	561,34	0,191	1328,57
0,434	17,16	0,193	554,45	0,211	1459,76
0,505	8,67	0,302	422,77	0,223	1414,67
		0,323	404,03	0,251	1186,18
	820°C	0,372	325,60	0,259	1196,66
0,132	183,74	0,480	336,87	0,292	1305,83
0,212	136,87	0,515	224,78	0,293	1276,94
0,262	135,91	0,613	178,77	0,344	1096,02
0,318	101,64	0,711	116,03	0,359	1026,68
0,402	96,03	0,789	71,43	0,362	1135,39
0,437	86,90	0,810	52,00	0,363	1139,92
0,515	70,78			0,403	862,86
0,586	58,50			0,429	796,56
0,705	38,52			0,460	746,65
				0,519	628,02
				0,546	611,74
				0,658	421,91
				0,662	402,55
				0,747	302,66
				0,828	167,41
				0,878	108,90
				0,929	71,34

Dampfdruckdaten in den Systemen RbCl—(CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂)

Für die untersuchten Systeme sind aus der Literatur [18] nur einige Orientierungswerte des Dampfdruckes im System CaCl₂—RbCl bei 900°C bekannt. In den Tabellen 8 bis 10 sind die von uns ermittelten Dampfdruckwerte aufgeführt. Die negativen Abweichungen der Dampfdruckisothermen von der Raoult'schen Gerade sind stärker ausgeprägt als in den entsprechenden Natrium- und Kaliumchloridsystemen. Innerhalb der Systeme RbCl—(Ca, Sr, Ba)Cl₂ verstärken sich die Abweichungen von der Additivität in der Reihenfolge



Über die Berechnung von Aktivitäten, freien Exzeßenthalpien, Mischungsenthalpien und Exzeßentropien aus den ermittelten Dampfdruckdaten wird in einer weiteren Arbeit berichtet.

Literatur

1. Barton, J. L. und Bloom, H., *J. Phys. Chem.* **60**, 1413 (1956).
2. Topor, L., *J. Chem. Thermodyn.* **4**, 739 (1972).
3. Margrave, J. L., in *The Characterization of High Temperature Vapors*. Wiley, New York 1967.
4. Von Wartenberg, H. und Albrecht, P., *Z. Elektrochem.* **27**, 162 (1921).
5. Ruff, O. und Mugdan, S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **117**, 147 (1921).
6. Schrier, E. E. und Clark, H. J., *J. Phys. Chem.* **67**, 1259 (1963).
7. Austin, S. R., Matsushima, T. und Schneider, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **373**, 133 (1970).
8. Entner, P. und Neckel, A., *Monatsh. Chem.* **98**, 1083 (1967).
9. Murgulescu, I. G. und Topor, L., *Rev. Roum. Chim.* **11**, 1353 (1966).
10. Topor, L., *Rev. Roum. Chim.* **17**, 1503 (1972).
11. Miłcarski, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386**, 345 (1971).
12. Emons, H.-H. und Theisen, L., *Monatsh. Chem.* **103**, 62 (1972).
13. Petzel, T. und Greis, O., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 137 (1972).
14. Petzel, T., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **395**, 1 (1973).
15. Binnewies, M., Rinke, K. und Schäfer, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **395**, 50 (1973).
16. Glazhov, V. I. und Naryshkin, I. I., *Zh. Prikl. Khim.* **41**, 2297 (1968).
17. Naryshkin, I. I. und Glazhov, V. I., *Zh. Prikl. Khim.* **42**, 2125 (1969); **43**, 2728 (1970).
18. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Kögler, D., *Z. Chem.* **12**, 223 (1972).
19. Smirnov, H. V., Khalturina, L. K., Khudyakov, V. I. und Khudolozhin, V. N., in *Ref. Zh., Khim.* **10B**, 645 (1974).
20. Thomas, R., *Dissertation*, Merseburg 1975.
21. Stock, D. und Vent, N., *Diplomarbeit*, Merseburg 1974.
22. Knudsen, M., *Ann. Phys.* **28**, 75, 999 (1909).
23. Carlson, K. D., Gilles, P. W. und Thorn, R. J., *J. Chem. Phys.* **38**, 2725 (1963).
24. Wahlbeck, P. G., *J. Chem. Phys.* **55**, 1709 (1971).
25. Hirschwald, W., Stolze, F. und Stranski, I. N., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **42**, 96 (1964).
26. Schäfer, H. und Hörnle, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **263**, 261 (1950).
27. Hirschwald, W., Neumann, G. und Hildebrand, M., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **84**, 43 (1973).
28. Bailits, E., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **78**, 118 (1972).

29. Freeman, R. D. und Edwards, J. G., in *The Characterization of High Temperature Vapors*. Wiley, New York 1967.
30. Dunham, T. E. und Hirth, J. P., *J. Chem. Phys.* **49**, 4650 (1968).
31. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Vogt, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 263 (1972).
32. Ochs, S., Cote, J. und Kusch, P., *J. Chem. Phys.* **21**, 459 (1953).
33. Rothberg, G. M., Eisenstadt, M. und Kusch, P., *J. Chem. Phys.* **30**, 517 (1959).
34. Miller, R. C. und Kusch, P., *J. Chem. Phys.* **25**, 860 (1956).
35. Datz, S., Smith, W. T. und Taylor, E. M., *J. Chem. Phys.* **34**, 558 (1961).
36. Busman, C., *Oak Ridge Nat. Lab.*, ORNL-1323 (1957); zitiert in [38].
37. Berkowitz, J. und Chupky, W. A., *J. Chem. Phys.* **29**, 653 (1958).
38. Milne, T. A. und Klein, H. M., *J. Chem. Phys.* **33**, 1626 (1960).
39. Naryshkin, I. I., Glazhov, V. I. und Kharlamov, V., *Zh. Prikl. Khim.* **41**, 1329 (1968).
40. Murgulescu, I. G. und Topor, L., *Rev. Roum. Chim.* **12**, 1077 (1967).
41. Fiock, F. und Rodebush, W. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **48**, 2522 (1926).
42. Nesmeyanov, A. N. und Sasonov, L. A., *Zh. Neorg. Khim.* **2**, 946 (1957).
43. Belyaev, I. N., Kesarev, V. N. und Borchenko, G. V., *Zh. Neorg. Khim.* **17**, 833 (1972).
44. Treadwell, W. D. und Werner, W., *Helv. Chim. Acta* **36**, 1436 (1953).
45. Fried, S. A., Polyachenok, O. G. und Novikov, G. I., *Zh. Neorg. Khim.* **9**, 1017 (1964).
46. Barchuk, V. T. und Dubovoi, P. G., *Ukr. Khim. Zh.* **39**, 838 (1973).
47. Komshilova, O. N., Dudhik, G. P., Novikov, G. I. und Polyachenok, O. G., in *Ref. Zh., Khim.* **13B**, 888 (1970).
48. Lukachenko, E. E. und Reutova, G. A., *Zh. Fiz. Khim.* **44**, 600 (1970).
49. Hildenbrand, D. L. und Potter, N. B., *J. Phys. Chem.* **67**, 459 (1963).
50. Novikov, G. I. und Gavryuchenkov, F. G., *Zh. Neorg. Khim.* **9**, 475 (1964).
51. Kushkin, B. N., Rodjakin, V. V. und Kuznetsov, *Zh. Neorg. Khim.* **6**, 1657 (1961).
52. Novikov, G. I. und Ratkovskii, I. A., *Dokl. Akad. Nauk Beloruss. SSR* **14**, 918 (1970).
53. Schäfer, H. und Binnewies, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 251 (1974).