DOI: 10.1002/zaac.200700100

Redox-Reaktion und Gasphasenabscheidung im System In/Mn/O

Redox Reaction and Gas Phase Precipitation in the System In/Mn/O

Angela Möller[a,*], Peer Schmidt[b], Oliver Fastje[a]

[a] Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität
[b] Dresden, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 2007.

Professor Dieter Naumann zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract. The oxidation of manganese metal with In_2O_3 occurs at approximately 973 K in evacuated silica ampoules. Thereby, the vapour transport species $In_2O_{(g)}$ is being formed, which decomposes to indium metal and In_2O_3 at lower temperatures. Thermodynamic data as well as a description of the transport mechanism is given.

Keywords: Indium; Manganese; Iron; Cobalt; Chemical transport

Einleitung

Als ein transparenter Leiter, vor allem in der Flachbildschirm- sowie Displayherstellung, wird zinndotiertes Indiumoxid (ITO) eingesetzt, vgl. z.B. [1]. Auch magnetisch interessante Materialien können durch Dotierung von In_2O_3 mit Eisen und/oder Mangan erhalten werden [2]. Neben der Synthese ternärer Indium-Übergangsmetalloxide aus den binären Oxiden, stellte sich nun die Frage, ob auch durch Redox-Reaktionen zwischen In_2O_3 und einem *3d*-Übergangsmetall der Zugang zu neuen ternären Oxiden möglich ist. Analoge Beispiele sind für die Oxidation mit CdO in Gegenwart von Alkalimetalloxiden bekannt [3]. Ausgewählt wurden hier die Übergangsmetalle Mangan, Eisen und Cobalt (*M*). Die Beschränkung auf ein ternäres System, In/*M*/O, folgte aus der Überlegung, ob man einen Zugang zu einwertigem Indium erhalten könnte. Für ternäre oxidische Verbindungen mit einwertigem Indium sind bisher nur wenige Beispiele charakterisiert worden, z.B $In_2P_2O_7$ [4]. Hierbei handelt sich um eine gemischtvalente Verbindung mit Indium in den Oxidationsstufen +I und +III. Als Beispiele für ternäre Oxide des dreiwertigen Indiums mit M = Mn bzw. Fe sind die Verbindungen In_2MnO_4 [5], $In_2Mn_2O_7$ [6], $InMnO_3$ und $InFeO_3$ [7] sowie $In_xFe_{(3-x)}O_4$ mit x = 0,1; 0,2; 0,3 [8] zu nennen, wohingegen im System In/Co/O keine ternären Oxidverbindungen anhand von Einkristalldaten strukturell belegt sind [9].

* Priv.-Doz. Dr. Angela Möller
Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
Greinstraße 6
D-50939 Köln
e-mail: angela.moeller@uni-koeln.de

Experimentelles

Die Untersuchungen an den Systemen In/*M*/O mit M = Mn, Fe, Co fanden alle unter vergleichbaren Bedingungen statt. Die Edukte, In_2O_3 (Fa. Chempur 99,99 %) und M (M = Mn (Fa. Aldrich 99,9 %), Fe (Fa. Good Fellow 99,0+ %), Co (Fa. Good Fellow 99,5 %)) wurden im molaren Verhältnis 1:1; 1:2; 2:1 (ca. 375 mg pro Ansatz) in einer Glovebox (Fa. MBraun) unter Argonschutzgas eingewogen, in einer Achatreibschale innig verrieben und dann in ein Kieselglasrohr eingebracht. Die Kieselglasrohre mit einer Länge von ca. 90-100 mm und einem Durchmesser von 11 mm wurden unter Vakuum abgeschmolzen. Die Proben wurden in einem stehenden Röhrenofen zur Reaktion gebracht. Der Ofen wurde in einem Schritt auf 723 K und dann mit 0,5 K/h auf die Zieltemperatur von 973 K geheizt. Diese Temperatur wurde für 7 Tage gehalten, um dann mit 0,8 K/h auf 473 K abzukühlen und den Ofen danach auszuschalten. Die Angabe der jeweiligen Zieltemperatur bezieht sich hierbei auf den Bodenkörper. Bei der Maximaltemperatur betrug die Temperaturdifferenz ca. 50 K zum oberen, kältern Teil der Ampulle (Senke). Zu Beobachtungszwecken wurden die Reaktionsröhrchen zwischenzeitlich kurz entnommen. Das Öffnen der Kieselglasrohre fand unter Schutzgas statt. Zur Charakterisierungen der Edukte und Produkte wurden Diffraktometer Daten (Mo $K\alpha$, G670, Fa. Huber) herangezogen. Einkristalle wurden ferner durch Röntgenbeugungsmethoden (IPDS I, Fa. Stoe&Cie) und Röntgenfluoreszenzanalyse (EDAX ECON IV PV9900-26, EDAX-International Inc.) charakterisiert.

Diskussion

Während des laufenden Ofenprogramms wurde beobachtet, wie sich das Eduktgemenge bei steigender Temperatur verändert. In der Aufheizphase schied sich ab ca. 823 K ein beigefarbener Ring am oberen Rand der Ampullen ab. Zu diesem Zeitpunkt war das Eduktgemenge im Bodenkörper der Ampullen für alle Einwaagen noch beigefarben. Mit der

 © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

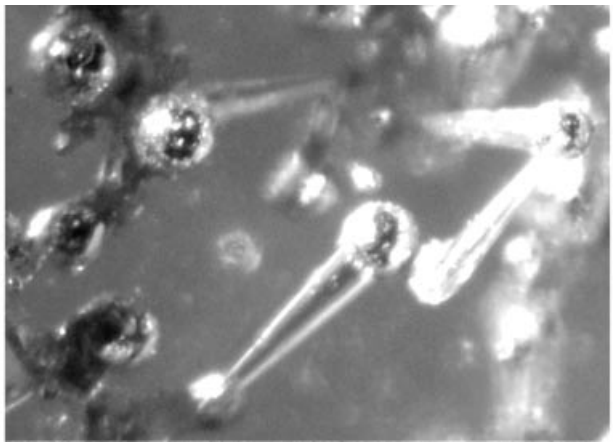

Abb. 1 Ansicht der Kristalle von In_2O_3 mit aufgewachsenem elementarem Indium (metallisch glänzende Kugeln).

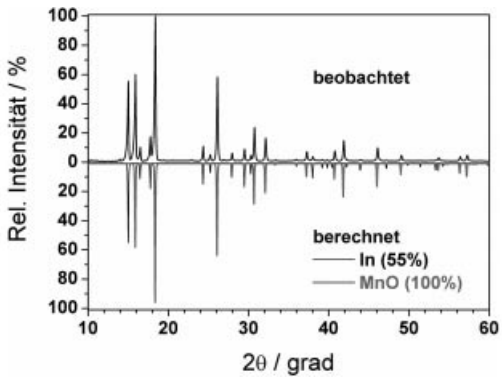

Abb. 2 Pulverdiffraktogramm der Produkte des Bodenkörpers für den Ansatz In_2O_3/Mn 1:2.

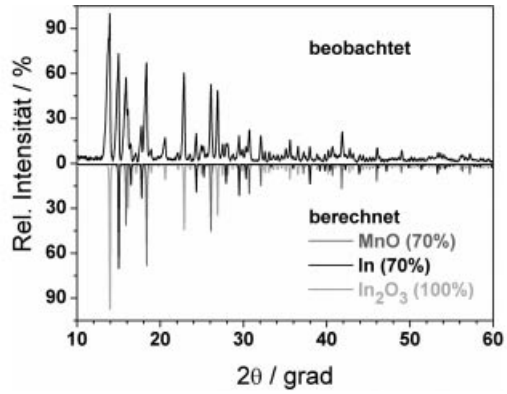

Abb. 3 Pulverdiffraktogramm der Produkte des Bodenkörpers für den Ansatz In_2O_3/Mn 1:1.

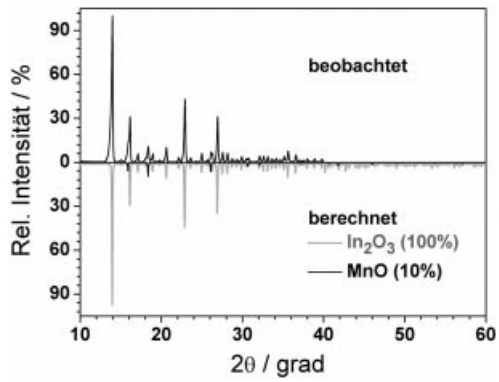

Abb. 4 Pulverdiffraktogramm der Produkte des Bodenkörpers für den Ansatz In_2O_3/Mn 2:1.

Zeit bzw. steigender Temperatur änderte sich die Farbe des Bodenkörpers im Ansatz In_2O_3/ Mn zu dunkelgrün, wohingegen für M = Fe, Co lediglich eine Farbvertiefung beobachtet wurde. Bei den Umsetzungen von In_2O_3 mit den Übergangsmetallen Eisen bzw. Cobalt trat unter den gewählten Bedingungen keine Reaktion ein. Die aufgenommenen Diffraktogramme lassen nur die Edukte, In_2O_3 und das jeweilige Übergangsmetall, erkennen. Dahingegen belegen die Abbildungen 1–4, dass im System In_2O_3/Mn eine Reaktion stattgefunden hat.

In Tabelle 1 sind die relativen Mengenanteile im Bodenkörper nach der Reaktion, bezogen auf die Intensitäten des stärksten Bragg-Reflex, aufgeführt. Es lässt sich erkennen, dass die Reaktion im molaren Verhältnis 1:2 bezogen auf In_2O_3 zu Mn nahezu quantitativ verläuft. Man findet im Bodensatz nur MnO und Indium und kein In_2O_3 mehr. Bei der Reaktion, bei der In_2O_3 / Mn im Verhältnis 1:1 eingesetzt worden ist, findet man neben MnO und Indium ebenso In_2O_3. Mit weiter steigendem In_2O_3 Anteil (2:1) im Edukt nimmt der Anteil an metallischem Indium weiter ab. Wie in Abbildung 1 dargestellt, ist im Abscheidungsraum der Ampulle In (metallische Kügelchen, Durchmesser ca. 0,2 mm) und einkristallines In_2O_3 (Säulen ähnlicher Habitus) nachzuweisen. Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse konnte nachgewiesen werden, dass es sich hierbei um metallisches Indium bzw. undotiertes In_2O_3 (Mangan unter der Nachweisgrenze) handelt. Im Gegensatz zu bisher beschriebenem einkristallinen In_2O_3, welches durch Kristallzucht aus Schmelzen erhalten wurde, sind die hier erhaltenen Kristalle nicht grünlich sondern transparent blass-gelb. Dies könnte ein Indiz für eine hohe Reinheit sein.

Tabelle 1 Molares Verhältnis der Edukte für das System In_2O_3/Mn im Vergleich zur Bodenkörper-Zusammensetzung des Produktes in relativen prozentualen Mengenanteilen bezogen auf die Intensität des stärksten Bragg-Reflex.

Edukte **In_2O_3/Mn**	Produkte **In_2O_3**	**MnO**	**In**
1:2	–[a)]	100	55
1:1	100	70	70
2:1	100	10	–[a)]

[a)] unter der Nachweisgrenze

Die experimentellen Beobachtungen lassen auf folgendes hypothetisches Reaktionsschema (1–2) schließen. $In_2O_{3(s)}$ wird reduziert und oxidiert dabei das elementare Mangan zu $MnO_{(s)}$ unter Bildung von $In_{(l)}$ (1). Im Gleichgewicht des

 © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

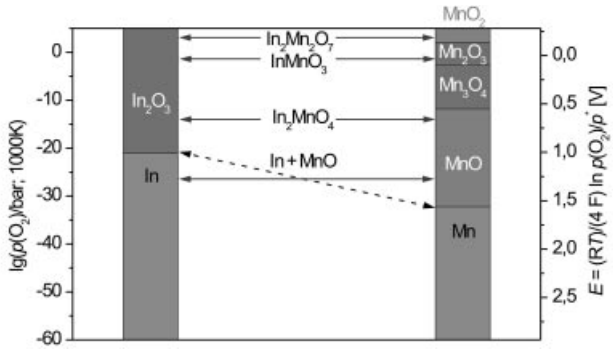

Abb. 5 Elektrochemische Spannungsreihe oxidischer Festkörper für die Systeme In/O und Mn/O; Gleichgewichtseinstellung entlang waagerechter Linien im Diagramm [10].

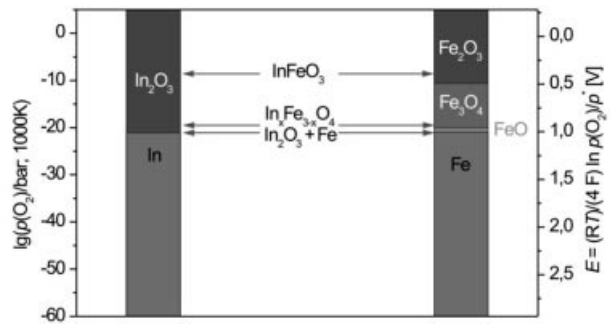

Abb. 6 Elektrochemische Spannungsreihe oxidischer Festkörper für die Systeme In/O und Fe/O; Gleichgewichtseinstellung entlang waagerechter Linien im Diagramm [10].

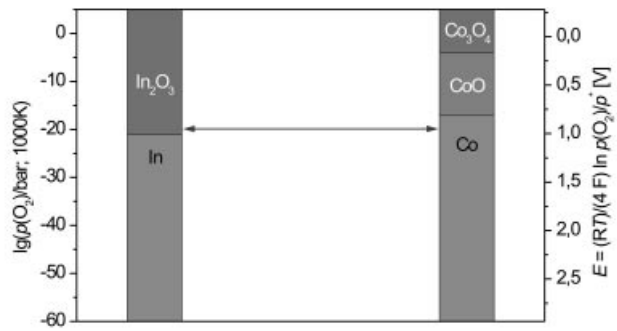

Abb. 7 Elektrochemische Spannungsreihe oxidischer Festkörper für die Systeme In/O und Co/O; Gleichgewichtseinstellung entlang waagerechter Linien im Diagramm [10].

gebildeten Indiums mit dem oxidischen Bodenkörper kann die Spezies $In_2O_{(g)}$ entstehen, welche einem Gasphasentransport unterliegt ($T_2 \rightarrow T_1$) und an der kälteren Stelle zu elementarem Indium und Indiumoxid disproportioniert (2). Dabei erfolgt die Bildung von einkristallinem $In_2O_{3(s)}$ im Abscheidungsraum (bei T_1).

$$In_2O_{3(s)} + 3\ Mn_{(s)} \rightleftharpoons 3\ MnO_{(s)} + 2\ In_{(l)} \qquad (T = 973\ K) \quad (1)$$

$$3\ In_2O_{(g)} \rightleftharpoons 4\ In_{(s,l)} + In_2O_{3(s)} \qquad (T \leq 923\ K) \quad (2)$$

Als Beleg des Reaktionsverlaufs wurden die Phasengleichgewichte im System In/Mn/O und die Transporteigenschaften der Verbindungen berechnet. Das chemische Gleichgewicht zwischen In_2O_3 und Mn wird nach einer elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper [10] durch den Potentialgradienten (ΔE bzw. $\Delta(\lg(p(O_2)/bar))$; Abb. 5; ◀- - -▶) zwischen den beiden Phasen bestimmt. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt unter Ausgleich des Gradienten entlang einer waagerechten Linie ((ΔE bzw. $\Delta(\lg(p(O_2)/bar)) = 0$; Abb. 5; ◀⟷▶). Dabei bilden sich entsprechend der Mengenverhältnisse des Ausgangsbodenkörpers Phasengemenge In_2O_3/In/MnO (3), In/MnO (4), oder In/MnO /Mn (5):

$$2\ In_2O_{3(s)} + 3\ Mn_{(s)} = 2\ In_{(l)} + In_2O_{3(s)} + 3\ MnO_{(s)} \quad (3)$$

$$In_2O_{3(s)} + 3\ Mn_{(s)} = 2\ In_{(l)} + 3\ MnO_{(s)} \qquad \Delta G^\circ_{R,\,1000} = -320\ kJ{\cdot}mol^{-1} \quad (4)$$

$$In_2O_{3(s)} + 4\ Mn_{(s)} = 2\ In_{(l)} + 3\ MnO_{(s)} + Mn_{(s)} \quad (5)$$

Die in Abbildung 5 gezeigten Rechnungen belegen ferner, dass metallisches Mangan durch eine Oxidation mit In_2O_3 unter den Gleichgewichtsbedingungen $In_2O_{3(s)}/In_{(s,l)}/O_{2(g)}$ nicht in Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 zu überführen ist. Somit ist auch eine Zusammensetzung $In_{2-x}Mn_xO_3$ des resultierenden Bodenkörpers als Folge der Mischkristallbildung $(1-x)$ In_2O_3 + x Mn_2O_3 (Bixbyit-Typ) thermodynamisch nicht möglich.

Die weiteren bekannten ternären Verbindungen bilden sich im thermodynamischen Gleichgewicht bei Überlappung der entsprechenden Existenzbereiche($p(O_2)$; T) der binären Komponenten $In_2O_3/MnO_2 \rightarrow In_2Mn_2O_7$ (vgl. [6]), $In_2O_3/Mn_2O_3 \rightarrow InMnO_3$ (vgl. [7]) und $In_2O_3/MnO \rightarrow In_2MnO_4$ (vgl. [5]), Abbildung 5.

In analoger Weise sind die Gleichgewichte für die ternären Systeme In/Fe/O und In/Co/O im Sinne der elektrochemischen Spannungsreihe [10] zu beschreiben.

Das Potential der Gleichgewichtsreaktion $In_2O_{3(s)}/In_{(l)}/O_{2(g)}$ liegt mit $\lg(p(O_2)/bar) = -21{,}2$ niedriger als das des korrespondierenden Gleichgewichts $FeO_{(s)}/Fe_{(s)}/O_{2(g)}$ ($\lg(p(O_2)/bar) = -21{,}0$). Bei $\lg(p(O_2)/bar) = -21{,}2 \ldots -21{,}0$ ($T = 1000$ K) hat $In_2O_{3(s)}$ also einen gemeinsamen Existenzbereich ($p(O_2)$; T) mit metallischem Eisen (Abb. 6). Indiumoxid kann, wie die experimentellen Ergebnisse bestätigen, nicht durch Eisen reduziert werden, vgl. (6).

$$In_2O_{3(s)} + 3\ Fe_{(s)} = 2\ In_{(l)} + 3\ FeO_{(s)} \quad \Delta G^\circ_{R,\,1000} = +10\ kJ{\cdot}mol^{-1} \quad (6)$$

Die Bildung ternärer Phasen im System In/Fe/O ist bei Überlappung der Existenzbereiche ($p(O_2)$; T) $In_2O_3/Fe_2O_3 \rightarrow InFeO_3$ (vgl. [7]) sowie $In_2O_3/Fe_3O_4/FeO \rightarrow In_xFe_{3-x}O_4$ (vgl. [8]) thermodynamisch erlaubt.

Noch überschaubarer sind die Verhältnisse gemäß der Spannungsreihe im ternären System In/Co/O. Das Potential der Gleichgewichtsreaktion $In_2O_{3(s)}/In_{(l)}/O_{2(g)}$ liegt mit

 © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

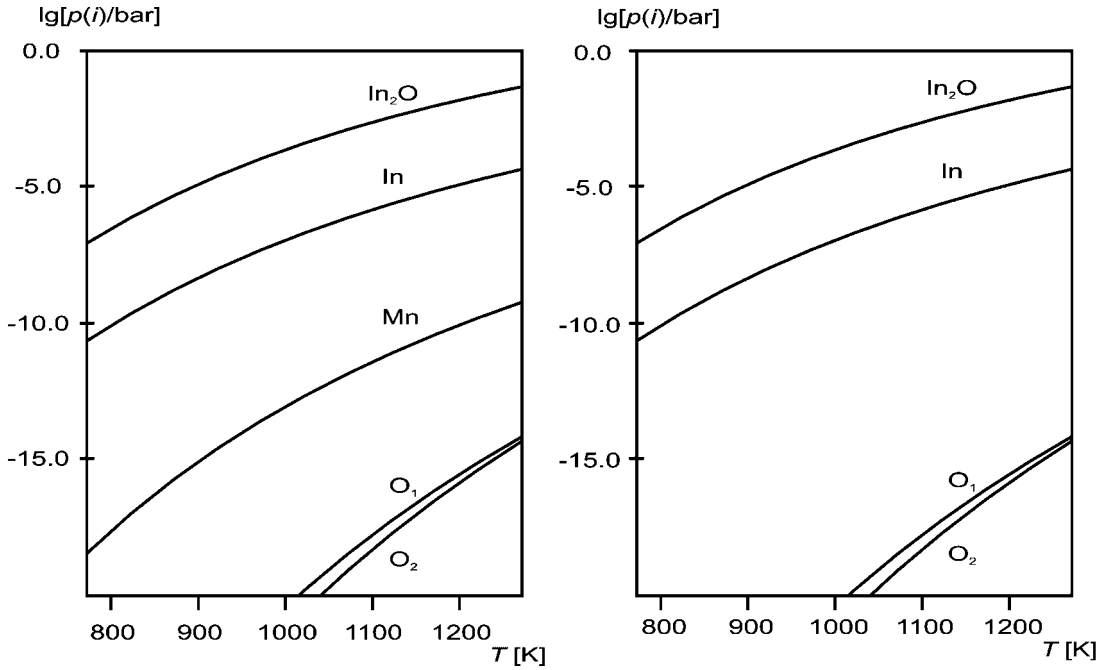

Abb. 8 Berechnete Gasphasenzusammensetzung über Bodenkörpern In / In_2O_3 / MnO (a) und In / In_2O_3 (b). Berechnung mit den thermodynamischen Standarddaten der festen Phasen und der Gasphasenspezies [13] mit dem Programm TRAGMIN [14].

$lg(p(O_2)/bar) = -21{,}2$ deutlich niedriger als das des korrespondierenden Gleichgewichts $CoO_{(s)}/Co_{(s)}/O_{2(g)}$ ($lg(p(O_2)/bar) = -17{,}1$). $In_2O_{3(s)}$ hat demnach bei gegebenen Bedingungen von $lg(p(O_2)/bar) = -21{,}2 \ldots -17{,}1$ ($T = 1000$ K) einen gemeinsamen Existenzbereich ($p(O_2)$; T) mit metallischem Cobalt (Abb. 7). Damit wird Indiumoxid nicht durch Cobalt reduziert, vgl. (7). Die Verhältnisse der Spannungsreihe sind in diesem Fall so eindeutig, dass $CoO_{(s)}$ durch $In_{(s,l)}$ unter Bildung von $In_2O_{3(s)}$ reduziert würde.

$$In_2O_{3(s)} + 3\,Co_{(s)} = 2\,In_{(l)} + 3\,CoO_{(s)} \quad \Delta G^\circ_{R,\,1000} = +116\ kJ{\cdot}mol^{-1} \tag{7}$$

Gemeinsame ternäre Phasen In_2CoO_4 bzw. $In_xCo_{3-x}O_4$ wären im Gleichgewicht der binären Verbindungen In_2O_3/CoO bzw. In_2O_3/Co_3O_4/CoO grundsätzlich thermodynamisch erlaubt. Indium-Cobalt-Spinelle sind bislang jedoch nur als quaternäre Phasen $M_{1-x}Co_xIn_2O_4$ in Koexistenz zu den Verbindungen MO (M = Zn [11]; M = Cd [12]) beschrieben.

Detaillierte thermodynamische Modellierungen belegen die vorausgesagte Einstellung der Bodenkörpergleichgewichte In/In_2O_3/MnO. Über dem resultierenden ternären Bodenkörper stellt sich dabei ein Gasphasengleichgewicht mit der dominierenden Spezies $In_2O_{(g)}$ ein. Die Partialdrücke der übrigen Spezies ($In_{(g)}$, $Mn_{(g)}$) liegen um mindestens drei Größenordnungen unter dem von $In_2O_{(g)}$. Der Sauerstoffpartialdruck ist für die Ausbildung der Gasphase praktisch nicht relevant. Wie in der Spannungsreihe (Abb. 5) abgeschätzt, ist $lg(p(O_2)/bar) < -20$ ($T = 1000$ K); Abb. 8a. Über einem binären Bodenkörper In/In_2O_3 ändert sich die Gasphasenzusammensetzung nur insoweit, dass der Beitrag von $Mn_{(g)}$ entfällt (Abb. 8b); die Partialdrücke von $In_2O_{(g)}$ und $In_{(g)}$ ändern sich nicht.

Bei der gegebenen Zusammensetzung der Gasphase erfolgt eine wirksame Auflösung des Bodenkörpers In/In_2O_3 oberhalb 1073 K ($p(i) > 10^{-3}$ bar). Mit $p(i) < 10^{-5}$ bar werden die übrigen Spezies bis 1273 K nicht transportwirksam. Das heißt, ein Transport von Indium bzw. Indiumoxid ist nur über eine gemeinsame Spezies zu beschreiben. Dieser Umstand wird durch die Berechnung der Transportwirksamkeiten der Gasphasenspezies im System (Abb. 9) belegt. Danach ist $In_2O_{(g)}$ mit $\Delta p(i)/p^*(L) > 0$ transportwirksam; die übrigen Spezies tragen mit $\Delta p(i)/p^*(L) = 0$ nicht zu einer Gasphasenabscheidung bei. Darüber hinaus agiert keine Spezies als Transportmittel ($\Delta p(i)/p^*(L) < 0$); Abbildung 9.

Da kein Transportmittel wirksam wird, muss es sich gemäß der Kriterien für Gasphasenabscheidungen ohne externes Transportmittel [15], um eine Art Sublimation handeln. Im Gegensatz zur Zersetzungssublimation wird in diesem Fall ein mehrphasiger Bodenkörper in einer Gasphasespezies zusammengeführt. Die Gasphasenabscheidung ist so mit dem Mechanismus einer *Synproportionierungssublimation* (8) zu beschreiben. Mit $\Delta H^\circ_G > 0$ erfolgt die Abscheidung in einem Temperaturgradienten von T_2 nach T_1 ($T_2 > T_1$). Die im Bereich von $\Delta G^\circ_G \approx 0$ optimale mittlere Temperatur des Sublimationsgleichgewichts (8) liegt bei etwa 1473 K.

$$\begin{aligned} {}^1/_3\,In_2O_{3(s)} + {}^4/_3\,In_{(s,l)} = In_2O_{(g)} \quad & \Delta H^\circ_{G,\,1100} = 220\ kJ{\cdot}mol^{-1} \\ & \Delta S^\circ_{G,\,1100} = 150\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1} \\ & \Delta G^\circ_{G,\,1100} = 55\ kJ{\cdot}mol^{-1} \end{aligned} \tag{8}$$

 © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

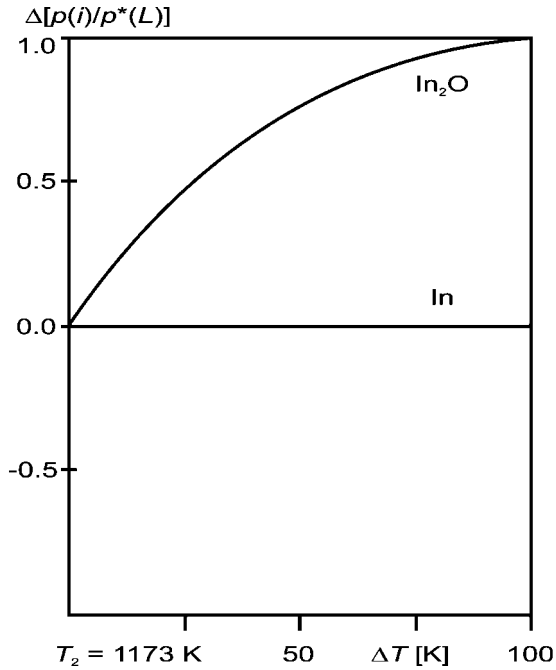

Abb. 9 Berechnete Transportwirksamkeit der Gasphasenspezies über einem Bodenkörper In / In_2O_3. Berechnung mit den thermodynamischen Standarddaten der festen Phasen und der Gasphasenspezies [13] mit dem Programm TRAGMIN [14].

Der mögliche Transport oder Autotransport (10) infolge der thermischen Zersetzung von In_2O_3 (9) scheitert grundsätzlich am zu geringen Sauerstoffpartialdruck ($p(O_2) < 10^{-15}$ bar; $\Delta G°_{G,1100} << -80$ kJ·mol^{-1}), (10):

$$^2/_3\ In_2O_{3(s)} = {}^4/_3\ In_{(s,l)} + O_{2(g)} \qquad (9)$$

$$2\ In_{(s,l)} + {}^1/_2\ O_{2(g)} = In_2O_{(g)} \quad \begin{aligned} \Delta H°_{G,\,1100} &= -85\ \text{kJ·mol}^{-1} \\ \Delta S°_{G,\,1100} &= 45\ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} \\ \Delta G°_{G,\,1100} &= -135\ \text{kJ·mol}^{-1} \end{aligned} \qquad (10)$$

In diesem Sinne ist stets eine äquivalente Bodenkörpermenge In und In_2O_3 (8) notwendig, um die Gasphasenabscheidung beobachten zu können. Bei nichtäquivalenten Mengenanteilen kommt die Sublimation nach Verbrauch einer der beiden Komponenten zum Erliegen.

Experimentell lässt sich das Transportverhalten von $In_2O_{3(s)}$ und $In_{(l)}$ als eine *Synproportionierungssublimation* (8) wie oben beschrieben auch in Abwesenheit von Mn bzw. MnO beobachten. Hierzu wird in Kürze über weitere detaillierte Untersuchungen berichtet [16].

Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, für die Förderung im Rahmen des SFB 608.

Literatur

[1] G. Behr, J. Werner, S. Oswald, G. Krabbes, P. Dordor, D. Elefant, W. Pitschke, *Solid State Ionics* **1997**, *101–103*, 1183; J. Werner, G. Behr, W. Bieger, G. Krabbes, *J. Crystal Growth* **1996**, *165*, 258.
[2] G. Peleckis, X. L. Wang, S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 132507.
[3] A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2285.
[4] H. Thauern, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2003**, *629*, 479.
[5] B. I Pokrovskii, A. K. Gapeev, K. V. Pokholov, L. N. Komissarova, I. V. Igonina, A. M Babeshkin, *Kristallografiya* **1972**, *17*, 793.
[6] Y. Shimakawa, Y. Kubo, J. D. Jorgensen, Z. Hu, S. Short, M. Nohara, H. Takagi, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1249.
[7] D. M. Giaquinta, H.-C. zur Loye, *J. Amer. Chem. Soc.* **1991**, *114*, 10952; J. E. Greedan, M. Bieringer, J. F. Britten, D. M. Giaquinta, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem*. **1995**, *116*, 118; D. M. Giaquinta, W. M. Davis, H.-C. zur Loye, *Acta Crystallogr.* **1994**, *C50*, 5.
[8] H. Okudera, H. Toraya, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 461.
[9] ICSD Database, National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Vers. 2006-2.
[10] P. Schmidt, Habilitation TU Dresden, 2007 (eingereicht).
[11] Y. Masuda, M. Ohta, W. S. Seo, W. Pitschke, K. Koumoto, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 221.
[12] C. Otero Arean, E. Garcia Diaz, J. M. Rubio Gonzalez, A. Mata Arjona, *Anal. Quim. B: Quim. Inorg. Quim. Anal.* **1983**, *79*, 156.
[13] O. Knacke, O. Kubaschevski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorg. Substances*, Sec. Edition, Springer Berlin, Heidelberg, Budapest; Stahleisen **1991**.
[14] G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnel, *GMIN-Version 4.01 im Programmpaket TRAGMIN zur Gleichgewichtsberechnung*, IFW Dresden, Inst. für Anorganische Chemie TU Dresden.
[15] H. Oppermann, M. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2005**, *631*, 197.
[16] P. Schmidt, *in Vorbereitung*.

 © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim