

Die thermische Analyse bei der Untersuchung der kristallographischen Umwandlung des Silbersulfates

J. ARVID HEDVALL, ROLAND LINDNER und NILS HARTLER

*Abteilung «Kristallkinetik», Institut für Silikatforschung, Chalmers Technische
Hochschule, Göteborg, Schweden*

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die thermische Analyse ist seit langem bekannt als eins der wirkungsvollsten Mittel zur Erforschung von Festkörperreaktionen¹. Während die ersten derartigen Untersuchungen mehr qualitativen Charakter hatten, war mit der Einführung und Verbesserung der Differentialthermoanalyse^{2,3} auch die Möglichkeit zu quantitativen Untersuchungen gegeben.

Wenn wir im folgenden die Differentialthermoanalyse zur Untersuchung einer kristallographischen Umwandlung verwenden, hoffen wir, Aufschluss über vier verschiedene Grössen zu bekommen. Diese sind: Umwandlungspunkt, Umwandlungswärme, Umwandlungsgeschwindigkeit und thermische Hysterisis (Unterkühlung und Überhitzung der thermodynamisch instabilen Phasen).

Das in dieser Mitteilung untersuchte System Silbersulfat Ag_2SO_4 ist von Interesse, weil es als Komponente in die sogenannten »Platzwechselreaktionen«⁴ eingeht, wobei eine seinerzeit überraschende Abhängigkeit der Temperaturen messbaren Umsatzes von der Umwandlungstemperatur des Silbersulfates vorliegt.

Bevor eine eingehende Untersuchung jener Gesetzmässigkeiten begonnen werden kann, muss offenbar die Umwandlung als solche näher untersucht werden. In der Literatur findet sich eine Arbeit von Friedrich⁵, der mittelst thermischer Analyse den Umwandlungspunkt zu 411° festlegt (obwohl die wiedergegebene Kurve einen höheren Wert wahrscheinlich macht).*

* Auch R. Nacken (*Jahrb. Min. Geol. Pal.* 24 (1907) 30) gibt als Umwandlungspunkt 412° an, obwohl schon hier von einer Verzögerung um 20° die Rede ist.

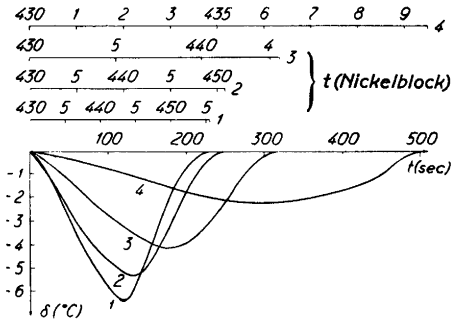


Fig. 1. Die Temperaturdifferenz δ zwischen Silbersulfat und der Bezugssubstanz als Funktion der Zeit (einheitliche Abszisse) und der Temperatur des Nickelblockes (verschiedene Abszissen für Erwärmungsgeschwindigkeit 1 : 6,7 Grad | min; 2 : 5,0 Grad | min; 3 : 2,7 Grad | min, 4 : 1,0 Grad | min).

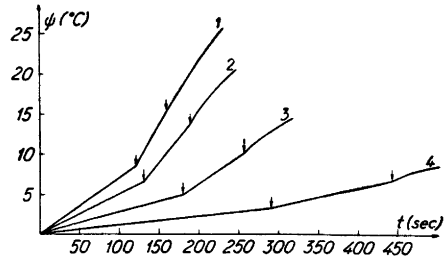


Fig. 2. Die mittlere Überhitzungstemperatur ψ als Funktion der Zeit bei verschiedenen Erwärmungsgeschwindigkeiten (wie in Fig. 1).

Jagitsch⁶, der in unserem Institut zuerst die Leitfähigkeit bestimmte, untersuchte das Verhalten am Umwandlungspunkt nicht so eingehend, dass Zweifel an diesem Wert aufgetaucht wären. Neuere Versuche⁷ zeigten indessen, dass die auch schon bei der Leitfähigkeit beobachtete Unstetigkeit in der Beweglichkeit der Silberionen bei etwa 430° liegt (Messung der Diffusion radioaktiven Silbers in Silbersulfat).

Daher schien eine Neubestimmung des Umwandlungspunktes nötig, wobei Augenmerk auf etwaige Unterschreitungserscheinungen gelegt — und, wenn möglich, auch etwas über den Umwandlungsmechanismus ausgesagt werden sollte.

VERSUCHSANORDNUNG

Als Wärmequelle stand uns ein Ofen nach Norton⁸ zur Verfügung. Hierbei befanden sich Analysesubstanz und die thermisch inaktive Vergleichssubstanz (α - Al_2O_3) in je einer Bohrung eines Nickelblockes. In der Mitte der Bohrungen waren die Lötstellen eines Chromel-Alumel-Chromel-Differentialthermoelementes angebracht. Ausserdem wurde die Temperatur des Nickelblockes durch ein Platin/Platin-10 %-Rhodium-Thermoelement gemessen und durch ein schreibendes Millivoltmeter registriert («Speedomax» von Leeds-Northrup).

So konnte der Verlauf der Erhitzung des Nickelblockes kontrolliert werden. Für eine annähernd konstante, beliebige Erhitzungsgeschwindigkeit wurde folgendermassen gesorgt:

An die Klemmen des Ofens wurde eine Spannung gelegt, die den Ofen auf eine Temperatur kurz unterhalb der Umwandlungstemperatur brachte (in unserem Fall etwa 60 V für etwa 400°).

Dann wurde eine von einem Drehtransformator bezogene Zusatzspannung von etwa 10 V durch einen Motor wahlweiser Geschwindigkeit mittels Unterbrechung kontinuierlich eingeschaltet im Laufe von 1—5 Stunden. (Alle Primärspannungen wurden durch einen Philips-Wechselspannungstabilisator stabilisiert.) Auf diese Art wurde der Nickelblock mit den Substanzen mit einer konstanten Geschwindigkeit von 1—5 Grad/Min. erwärmt. Die Verfolgung der auftretenden Differentialthermospannungen geschah durch Ablesen des Ausschlags eines Moll-Spiegelgalvanometers von der Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-8}$ V pro mm Ausschlag in 1 m Abstand.

DIE VERSUCHE UND IHRE ERGEBNISSE

Das Platinrhodium-Thermoelement wurde in üblicher Weise gegen die Erstarrungspunkte von Blei, Zink und Antimon geeicht, das Chromel-Alumel-Differentialthermoelement nach Eintauchen der beiden Lötstellen in je ein Wasserbad durch Vergleich mit einem in Hundertstelgrade geteilten Thermometer kalibriert. Diese bei Zimmertemperatur vorgenommene Eichung wurde auf die Anwendungstemperatur korrigiert unter Anwendung des theoretischen Verlaufes der Thermokraft von Chromel-Alumel-Elementen.

1. Zunächst wurden die Temperaturdifferenz-Zeit-Kurven bei *verschiedener Erhitzungsgeschwindigkeit* aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Wir sehen, dass die Umwandlung unabhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit, stets bei etwa 430° einsetzt.

Die Form der Kurven ist eine Funktion der Überhitzungstemperatur, die ihrerseits in diesem Fall fast ausschliesslich durch die Erhitzungsgeschwindigkeit gegeben ist.

Der Betrag der Überhitzungstemperatur ist aus der Figur ohne weiteres abzulesen, er ist nämlich offenbar gleich der Differenz zwischen der Abszissentemperatur und der Umwandlungstemperatur (430°), verringert um den Betrag der Ordinate, da ja durch die Umwandlung Wärme verbraucht, die Temperatur der Substanz also herabgesetzt wird.

Dies gilt offenbar für den Mittelpunkt des Probekörpers, da hier die Lötstelle des Differentialthermoelementes eingeführt ist. An der Grenzfläche Substanz-Nickelblock dagegen ist die Überhitzungstemperatur grösser, nämlich gleich der Differenz zwischen Temperatur des Nickelblockes und der Umwandlungstemperatur.

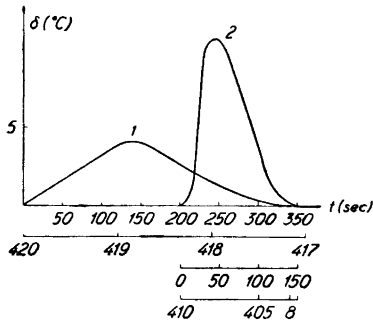


Fig. 3. Temperaturdifferenzen wie in 1, aber diesmal bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten (1 : 0,5 Grad | min; 2 : 3,0 Grad | min).

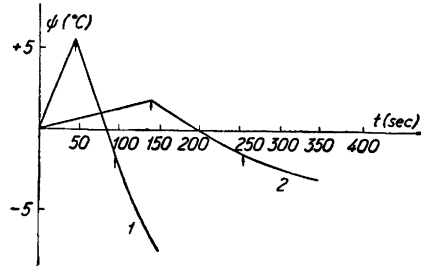


Fig. 4. Die mittlere Überhitzungstemperatur ψ als Funktion der Zeit bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten (wie in Fig. 3).

Nimmt man eine parabolische Temperaturverteilung innerhalb der Analysesubstanz an, so lässt sich eine »mittlere Überhitzungstemperatur definieren, die gleich $2/3$ der maximalen Überhitzungstemperatur» (für den Mittelpunkt des Probekörpers gerechnet) ist.

Die Werte dieser mittleren Überhitzungstemperatur sind in Figur 2 als Funktion der Zeit wiedergegeben.

Während der Umwandlung ergeben sich so annähernd gerade Linien, wobei zwischen Nullpunkt und der ersten Marke der Wärmeeffekt der Umwandlung und zwischen den Marken der Wärmeausgleich mit dem Nickelblock überwiegt. Während des Temperatúrausgleiches ergeben sich schwach gebogene Kurven. Auf diese Art lässt sich die Dauer der Umwandlung gut erkennen.

2. Die entsprechenden Kurven wurden auch bei *verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit* aufgenommen. Dabei lässt sich die Möglichkeit erheblicher Unterkühlung feststellen, die bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von $0,5^\circ/\text{min}$. 10 Grad, bei einer solchen von $3,0^\circ/\text{min}$. 20° Grad beträgt.

Die entsprechende Darstellung der über den Anfangswert 10 bzw. 20° hinaus vorhandenen Unterkühlung ist in Figur 4 gegeben.

Um einen Vergleich mit Fig. 2 zu ermöglichen, sind die Koordinaten identisch gewählt. Es zeigt sich, dass durch die schlagartig einsetzende Reaktion zunächst eine Erhitzung eintritt, wodurch die hier exotherme Umwandlung abgebremst werden sollte. Die Anfangs-Unterkühlung ist indessen so gross gewesen, dass die Reaktion fortschreiten kann (auch wenn der Abkühlungsverlauf des Ofens unterbrochen würde). Später geht die Kurve wieder ins

Negative, d. h. der Punkt der Anfangs-Unterkühlung wird mit fortschreitender Abkühlung des Ofens unterschritten.

3. Für die auf den Fig. 2 und 4 dargestellte *Zeitfunktion der relativen Überhitzung* lässt sich eine Gleichung aufstellen:

$$\psi = (b - 135 e^{-\frac{K}{5}t}) \frac{t}{100}$$

mit einem Wert von 0,21 für K .

4. Die *Umwandlungswärme* lässt sich auf folgende Art ermitteln.

Nach Speil und Berkhammer⁹ lässt sich die Umwandlungswärme Q entnehmen aus: $\frac{mQ}{g\lambda} = \int \Delta T dt$, wo m die Masse in Gramm, g ein Geometriefaktor, λ die Wärmeleitfähigkeit in $\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ und das Integral die Fläche der Differentialtemperatur-Zeit-Kurve ist.

Nach einer Kalibrierung unserer Anordnung mit der α - β Umwandlung des Quarzes ($\int \Delta T dt = 16 \text{ grad sec}$; $Q = 3,5 \text{ cal/g}$; $\lambda = 9,3 \cdot 10^{-3}$) erhielten wir für Ag_2SO_4 mit $\int \Delta T dt = 700 \text{ grad sec}$ und $\lambda = 4,6 \cdot 10^{-4}$ für die Umwandlungswärme $Q = 12,0 \text{ cal/g}$. (Der hohe Wert ist allerdings mit Zurückhaltung zu betrachten mit Rücksicht auf den Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit von Analysen - bzw. Vergleichsubstanz.)*

Die in die Berechnung eingehende Wärmeleitfähigkeit des Silbersulfates wurde auf zwei voneinander unabhängigen Wegen bestimmt: Erstens durch Hervorrufen eines bekannten Peltier-Effektes in der Differential-Thermo-Anordnung und Messung der so zwischen beiden mit Silbersulfat gefüllten Bohrungen des Nickelblockes aufrechterhaltenen Temperaturdifferenz; zweitens nach der Methode von Christiansen¹⁰, wobei bekanntlich die Wärmeleitfähigkeit durch Vergleich des in der Substanz sich einstellenden Temperaturgradienten mit dem einer in Serie geschalteten Eichsubstanz ermittelt wird **.

Beide Messungen lieferten übereinstimmende Werte.

* Darüber hinaus liegen über die Umwandlungswärme des Quarzes widersprechende Angaben vor ($Q = 3,1-7,8 \text{ cal/g}$).

** Die hierher gehörenden Messungen wurden von Ing. F. Karnik ausgeführt.

ZUR KINETIK DER UMWANDLUNG

Beim Versuch, etwas über den Mechanismus der Umwandlung mit Hilfe thermischer Messungen zu erfahren, kann man grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen vorgehen.

Entweder benutzt man die hier im experimentellen Teil beschriebene Anordnung und versucht Aufschluss über den Umwandlungsmechanismus zu erhalten durch Vergleich der so gewonnenen Kurven mit Kurven, die unter gewissen Annahmen berechnet worden sind.

Oder aber, man versucht durch Kompensation der Umwandlungswärme auf elektrischem Wege (Erzeugung einer Joule'schen Wärme im Analysen-, notfalls im Referenzgefäß) das Auftreten einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Gefäßen überhaupt zu vermeiden. Dies hätte (bei gleicher Wärmeleitfähigkeit der beiden Substanzen) den Vorteil, dass die Wärmeleitungswirkungen wegfielen und dass das Quadrat, des Kompensationsstromes ein direktes Mass für die Umwandlungsgeschwindigkeit wäre.

Die Verwirklichung einer solchen Kompensationsanordnung erscheint indessen so schwierig (homogene oder genauer eine dem Umwandlungsprozess adäquate Entwicklung einer Joule'schen Wärme), dass vorerst davon abgesehen wurde.

Im folgenden wird also der erstgenannte Weg beschritten, wobei hier nur *das prinzipielle des Verfahrens* gezeigt werden soll an dem einfachsten denkbaren Fall, nämlich dem *konstanter Umwandlungsgeschwindigkeit* *. (Die dem wirklichen Verhalten näherkommenden Annahmen einer Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Überschreitungstemperatur (linear, parabolisch, exponentiell) erfordern zur genauen Berechnung weitere Untersuchung der Temperaturverteilung in der Substanz, der zum Einsetzen der Umwandlung nötigen Überschreitung usw.)

Bei den behandelten Rechnungen werden folgende Vereinfachungen angenommen:

Die Substanzen befinden sich in kugelförmigen Ausbohrungen (in Wirklichkeit zylindrische Löcher, deren Höhe etwa gleich dem Durchmesser ist). Dies erlaubt die Anwendung von sphärischen Polarkoordinaten. (Angenähert kugelförmige Ausbohrungen zeigten keine prinzipielle Abweichung im Temperaturverlauf.)

Die Wärmeleitung innerhalb des Nickelblockes ist so gut, dass an der Grenzfläche Substanz/Nickelblock die im Schwerpunkt des Nickelblockes gemessene Temperatur herrscht.

* Durchführt von N. Hartler als Teil der Examensarbeit, Göteborg 1949.

Folgende Symbole werden benutzt:

ϑ ; Temperatur in der Analysensubstanz, bezogen auf die Temperatur bei der die Umwandlung einsetzt.

λ : Wärmeleitfähigkeit der Analysensubstanz in $\text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$

$\kappa = \frac{\lambda}{\rho c}$: die Temperaturleitzahl (ρ : Dichte, c : spezifische Wärme)

$A \cdot \lambda$: die absorbierte Wärmemenge in $\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Damit erhält die Wärmeleitungsgleichung folgende Form:

$$\left\| \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \nabla^2 \vartheta - A \right\| \quad (1)$$

Bei der Aufstellung der Anfangs- und der Randbedingungen ist folgendes zu bemerken:

Das Innere der Analysensubstanz zeigt bei laufender Erhitzung gegenüber dem Nickelblock eine Verzögerung des Temperaturanstieges, die sich folgendermassen berechnen lässt:

Die Wärmeleitungsgleichung hat in dieser Periode folgendes Aussehen:

$$\frac{1}{\kappa} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \nabla^2 \Theta \quad (2)$$

wobei Θ die Temperatur der Analysensubstanz bezogen auf die des Nickelblockes ist. ($\Theta = 0$ im thermischen Gleichgewicht.)

In Polarkoordinaten ausgedrückt und unter Annahme kugelsymmetrischer Temperaturverteilung nimmt Gleichung (2) folgende Form an:

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial r} - \frac{1}{\kappa} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = 0 \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \Theta = 0 & \text{für } t = 0 \\ \Theta = bt & \text{für } r = a \end{cases} \quad (3)$$

a : Radius der Kugel

b : die Erhitzungsgeschwindigkeit.

Wird $u = RT$ geschrieben, wobei R ausschliesslich eine Funktion von r und T ausschliesslich eine Funktion von t ist, so ergibt sich

$$\frac{1}{\kappa T} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} \quad (4)$$

Setzt man beide Seiten gleich einer Konstanten — m^2 so ergibt sich schliesslich als Lösung zu (3):

$$\Theta = \frac{1}{r} e^{-m\kappa t} (\sin mr + \cos mr) \quad (5)$$

Um die zu (3) gehörenden Anfangs- und Randbedingungen zu erfüllen, muss (5) umgeformt werden mit Hilfe einer Fourier-Reihenentwicklung sowie unter Anwendung von Duhamels Theorem. Die so erhaltene Lösung vereinfacht sich für den stationären Zustand durch Wegfall sämtlicher Exponentialausdrücke zu:

$$\left\| \Theta = \frac{b}{6\kappa} (r^2 - a^2) \right\| \quad (6)$$

Nun kann Gleichung (1) weiter entwickelt werden:

Analog (3) ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \vartheta}{\partial r} - \frac{1}{\kappa} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} - A = 0 \quad (7)$$

$$\text{mit } \begin{cases} \vartheta = \frac{b}{6\kappa} (r^2 - a^2) & \text{für } t = 0 \\ \vartheta = bt & \text{für } r = a \end{cases}$$

Um das Partikularintegral zum Störungsterm A festzulegen, wird der Ansatz gemacht:

$$\vartheta_1 = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2$$

Einsetzen in (7) ergibt: $\vartheta_1 = -A \cdot \kappa t$

Daher erscheint eine Substitution $u = \vartheta r + A\kappa t \cdot r$ zweckmässig, die, in (7) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{1}{\kappa} \frac{\partial u}{\partial t} = 0$$

Dies ergibt analog (4) und (5):

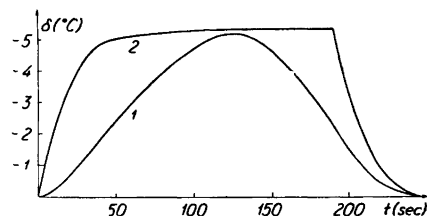
$$\vartheta = -A\kappa t + \frac{1}{r} \cdot e^{-m\kappa t} (\sin mr + \cos mr)$$

Eine entsprechende Umformung wie bei (5) ergibt:

$$\begin{aligned} \vartheta = -A\kappa t + \frac{2}{ar} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\kappa n^2 \pi^2 t} \sin \frac{n\pi r}{a} \cdot \left[\int_0^a \frac{b}{6\kappa} (r^3 - a^2 r) \sin \frac{n\pi r}{a} dr - \right. \\ \left. - n\pi\kappa (-1)^n \int_0^t e^{\frac{\kappa n^2 \lambda}{a^2}} B \lambda d\lambda \right] \quad (8) \end{aligned}$$

mit $B = b + A\kappa$

Fig. 5. Die Temperaturdifferenz zwischen der Silbersulfatprobe und der Bezugssubstanz als Funktion der Zeit: (1) Experimentell. (2) Berechnet unter der vereinfachenden Annahme konstanter Umwandlungsgeschwindigkeit nach Gl. (9).



Die registrierte Temperatur δ ist der Temperaturunterschied zwischen dem Mittelpunkt der Probesubstanz und dem der Vergleichssubstanz. Es gilt:

$$\left\| \delta = -\frac{Aa^2}{6} - \frac{2Aa^2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\frac{\kappa n^2 \pi^2 t}{a^2}} \right\| \quad (9)$$

Dies gilt für die Dauer der Umwandlung; später folgt ein rein exponentieller Abkühlungsverlauf.

Setzt man die zum Silbersulfat gehörenden Werte der Konstanten ein: $A = 806$; $\kappa = 2,72 \cdot 10^{-4}$; $A \cdot \kappa = 0,219$; $B = 0,0834 + 0,219 = 0,302$; $\frac{\kappa \pi^2}{a^2} = 0,067$ so erhält Gleichung (9) folgendes Aussehen;

$$\delta = -5,38 + 6,53e^{-0,067t} - 1,63e^{-0,268t} + 0,73e^{-0,596t} - 0,41e^{-1,07t} + 0,26e^{-1,67t} \dots$$

Diese Funktion ist in Fig. 5 wiedergegeben zusammen mit dem experimentell festgestellten Temperaturverlauf.

Der Vergleich zeigt, dass die Wärmeentwicklung und damit die Umwandlungsgeschwindigkeit nicht konstant sind, wie hier angenommen, sondern von einem kleinen Anfangswert zu einem Maximalwert steigen, um gegen Schluss wieder abzusinken.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist offenbar eine Funktion der Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur.

Ein exponentieller Zusammenhang erscheint wahrscheinlich. Das verträgt sich mit der Auffassung von Avrami¹¹, der den Umwandlungsprozess aufteilt in Keimbildung (oder genauer Aktivierung existierender Keime) und Keimwachstum, wobei die Keimbildung einer Exponentialfunktion der Temperatur gehorcht.

Eine Entscheidung zwischen Keimbildung und Keimwachstum als geschwindigkeitsbestimmendem Teilprozess liesse sich eventuell experimentell durch Impfung einer mässig unterkühlten Silbersulfatmenge mit der Tieftemperaturmodifikation treffen.

Eine genauere Analyse des Umwandlungsvorganges, als wir sie hier durchführen konnten, bedarf sicher einer verbesserten experimentellen Anordnung, wie z. B. der oben erwähnten Kompensationsanordnung, bei der kaum Wärmeleitungsprobleme zu berücksichtigen sind.

Auch das Studium der Umwandlung bei verschiedenen Überschreitungen als Anfangsbedingung wäre von Interesse.

Hierzu dürften sich aber nur recht langsam verlaufende Umwandlungen eignen, wobei die Wärmeeffekte so klein werden, dass eine empfindlichere Messanordnung als die hier beschriebene verwendet werden muss.

ZUSAMMENFASSUNG

Die kristallographische Umwandlung des Silbersulfates wird mittels thermischer Differentialanalyse untersucht, und der Umwandlungspunkt zu $430 \pm 3^\circ \text{C}$ festgelegt.

Die Tieftemperaturmodifikation lässt sich nicht nennenswert überhitzen, die Hochtemperaturmodifikation dagegen lässt sich bis zu einem Betrag von 20°C unterkühlen.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt von der Überschreitung der Gleichgewichtslage ab. Berechnungen und Vergleich mit dem Experiment zeigen nämlich, dass keine konstante Umwandlungsgeschwindigkeit bei fortlaufender Erhitzung vorliegt. Die Methodik zur eingehenden Untersuchung der Umwandlungskinetik wird diskutiert.

Die Untersuchung wurde durch Mittel des *Statens Tekniska Forskningsråd* unterstützt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

LITERATUR

1. z. B. Hedvall, J. A. *Z. anorg. Chem.* **96** (1916), 64.
2. Eitel, W. *Phys. Chem. d. Silikate*. 1. Aufl. (1929) S. 207.
3. Fenner, C. N. *Z. anorg. Chem.* **85** (1914) 169.
4. Hedvall, J. A. und Heuberger, J. *Z. anorg. Chem.* **135** (1924) 49.
5. Friedrich, K. *Zentralbl. Min. Geol.* **13** (1912) 216.
6. Jagitsch, R. *Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar* Nr. 11 (1942).
7. Johansson, G. und Lindner, R. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 782.
8. Norton, F. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **22** (1939) 54.
9. Speil und Berkelhammer *U. S. Bur. Mines Tech. Paper* 664 (1945).
10. Christiansen, C. *Wied. Ann.* **14** (1881) 23.
11. Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103; **8** (1940) 212; **9** (1941) 177.

Eingegangen am 29. Juni 1950.