

Über den Mechanismus der mechanochemischen Synthese anorganischer Verbindungen

CHR. G. TSCHAKAROV, G. G. GOSPODINOV, UND Z. BONTSCHEV*

*Lehrstuhl für Physik und Lehrstuhl für anorganische Chemie der Chemisch-Technologischen Hochschule, Burgas, Bulgarien, und *Lehrstuhl für Atomphysik der physikalischen Fakultät der Sofioter Universität "Kliment Ochridski," Sofia, Bulgarien*

Received September 4, 1981

In the present paper some data on phenomena observed during the mechanochemical synthesis of metal chalcogenides are given. The explosive-like character of the synthesis as a result of continual accumulation of energy in the crystal lattice of the substances submitted to mechanical dispersion is described for the first time. The influence of different factors on the time until explosion takes place is investigated.

Einführung

Mechanochemische Reaktionen gehorchen eigenen Gesetzen und sind nach Peters (1) nicht als thermisch aktivierte Reaktionen anzusehen. Der Charakter ihrer Initiierung im Verlauf der mechanischen Behandlung der Ausgangsstoffe ist bis heute nicht völlig geklärt. Die Vielfalt der existierenden Hypothesen und Modelle zum Initiierungsmechanismus (2-8) unterstreichen einerseits den spezifischen und komplizierten Charakter dieser Reaktionen und weisen andererseits auf die Notwendigkeit vertiefter Forschungen hin. Unter diesem Aspekt betrachtet vorliegende Arbeit einige von uns bei der mechanochemischen Synthese anorganischer Verbindungen gewonnene Erkenntnisse.

Apparatur und Untersuchungsmethodik

Synthetisiert wurden die Chalkogenide

der Elemente Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, und Bi. Chalkogenelemente waren S, Se, Te. Alle eingesetzten Elemente wiesen eine Reinheit von 99,99% auf. Die Komponenten wurden in Mengen gemischt, die der stöchiometrischen Zusammensetzung der als Endprodukt der mechanochemischen Synthese erwarteten Metallverbindung entsprechen. Die Teilchengröße der in die Mühle gebrachten Ausgangsstoffe ist nicht streng definiert und beträgt ≤ 1 mm. Die Probenmenge war bei allen Versuchen 2 g.

Als Dispergierungsapparat benutzten wir eine Vibrationskugelmühle aus Achat Typ KM-1 (DDR). Durch Anbringung einiger zusätzlicher Vorrichtungen wurde die Arbeit in unterschiedlichen Gasmedien (Ar, N₂, CO₂) bei Drücken bis $\pm 10^5$ Pa im Temperaturbereich 0 bis 70°C ermöglicht. Figur 1 zeigt das Blockschema der Apparatur.

Informationen über Bedingungen und Verlauf der mechanochemischen Synthese,

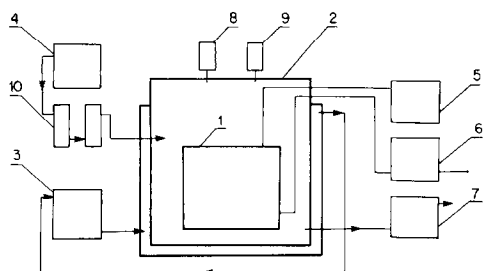


FIG. 1. Blockschema der für die mechanochemische Synthese benutzten Apparatur. 1, Vibrationsmühle; 2, hermetischer Arbeitsraum; 3, Thermostat; 4, Herkunft des inerten Gases; 5, Temperaturregistriergerät; 6, Spannungsstabilisator; 7, Vakuumpumpe; 8, Gasdruck-Kontrollgerät; 9, Temperaturkontrollgerät in 2; 10, System zur Gasreinigung.

Veränderungen der Phasenzusammensetzung während des Prozesses und Phasenzusammensetzung des Endproduktes erhielten wir mittels folgender physikalischer und chemischer Analysenmethoden:

1. Die kontinuierliche Aufzeichnung der Temperaturveränderung des Gasmediums im Arbeitsraum der Mühle liefert ein Thermogramm für den Ablauf des mechanochemischen Prozesses. Die Aufzeichnungsgeschwindigkeit beträgt 1 mm/min ($\pm 0,5^\circ\text{C}$).

2. Mößbauer-Effekt. Die Spektren wurden auf einem Spektrometer mit konstanter Beschleunigung erhalten. Als Quelle für γ -Quanten diente BaSeO_3 . Die Probenstärke betrug 20 mg/cm^2 gegenüber Sn. Die isomeren Verschiebungen wurden nach der SnO_2 -Linie mit einer Genauigkeit von $\pm 0,06 \text{ mm/s}$ berechnet.

3. Die Röntgenphasenanalyse der Proben erfolgte nach der Pulver-Methode auf einem Diffraktometer TURM-61M bei CuK_α -Strahlung und Ni-Filter für β -Strahlung.

4. Chemische Analyse. Der Gesamtumsatzungsgrad bei der mechanochemischen Synthese von Metallsulfiden wurde nach dem Gehalt an freiem Schwefel in den Proben nach einer in (9) beschriebenen Methode bestimmt.

5. Die Kontrolle der granulometrischen Zusammensetzung der Metallkomponente erfolgte in einigen Fällen mittels Siebanalyse.

6. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Proben zeigt, daß bei der Dispergierung Teilchen und Aggregate von $\geq 0,08 \mu\text{m}$ entstehen. Die Aggregation geht stets dem Moment der vollständigen mechanochemischen Synthese voraus.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Beobachtete Gesetzmäßigkeiten

1. Explosionsartiger Charakter der Synthese einiger Metallchalkogenide.

Bei der Dispergierung eines Gemisches aus $\text{Zn} + \text{S}$ in inertem Medium trat eine Explosion auf, die mit Licht-, Schall-, und Temperatureffekten einhergeht und auch beimehrmaliger Wiederholung des Versuchs zu beobachten war. Die kontinuierliche Temperatureaufzeichnung im Arbeitsraum zeigte einen impulsartigen Temperaturanstieg. Bei höherer Mahlintensität trat die Explosion nach kürzerer Dispergierzeit auf, der Temperaturimpuls (ΔT) war geringer (Fig. 2). All das beweist, daß bei der mechanischen Behandlung Energie akkumuliert wird, die die Substanzteilchen in einen angeregten metastabilen Zustand versetzt. Das führt zu einem lawinenartigen Anstieg

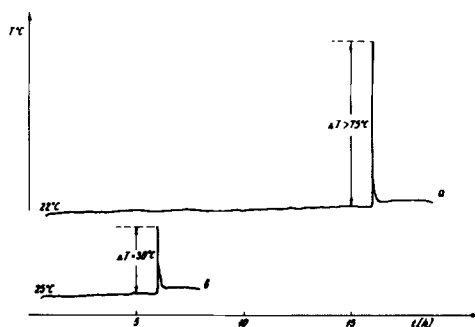


FIG. 2. Thermogramm der mechanochemischen Synthese von ZnS : (a) bei niedriger Dispergierintensität; (b) bei hoher Dispergierintensität.

TABELLE I
EXPLOSIONSCHARAKTER DER MECHANOCHEMISCHEN
SYNTHESE EINIGER METALLCHALKOGENIDE IN
ARGON

Gemisch	Synthese- produkt	Zeit bis zur Explosion t (min)	Temperatur- impuls (ΔT °C)
Zn + S	ZnS	365	30
Zn + Se	ZnSe	312	23
Zn + Te	ZnTe	300	2
Cd + S	CdS	78	17
Cd + Se	CdSe	46	7
Cd + Te	CdTe	55	3
2In + 3S	In ₂ S ₃	25	6
2In + 3Se	In ₂ Se ₃	20	3
2In + 3Te	In ₂ Te ₃	12	2
Sn + S	SnS	110	2
Sn + Se	SnSe	42	2
Sn + Te	SnTe	22	2
Sn + 2S	SnS ₂	258	3
Sn + 2Se	SnSe ₂	21	3
Sn + 2Te	SnTe ₂ (?)	42	1
Pb + S	PbS	40	3
Pb + Se	PbSe	12	3
Pb + Te	PbTe	14	3

der Reaktionsgeschwindigkeit und der Temperatur (exotherme Reaktion). Die Röntgenphasenanalyse des Endproduktes zeigt die vollständige Synthese von α -ZnS.

Bei den in Tabelle I angeführten Metallchalkogeniden war ein ähnlicher explosionsartiger Synthesenverlauf zu beobachten.

Zu bemerken ist noch, daß der aktivierte Zustand in einigen Fällen noch lange Zeit nach Abbruch der Dispergierung und Entfernung der Probe aus der Mühle erhalten bleibt. Das ist besonders charakteristisch für das System In + S. Bei Schlagwirkung wird sofort eine Explosion initiiert.

2. Abhängigkeit der Ausbeute von der Zeit. Die folgenden zwei Gesetzmäßigkeiten wurden beobachtet:

A. Die Ausbeute steigt gleichmäßig mit der Zeit und nähert sich einem Wert, der

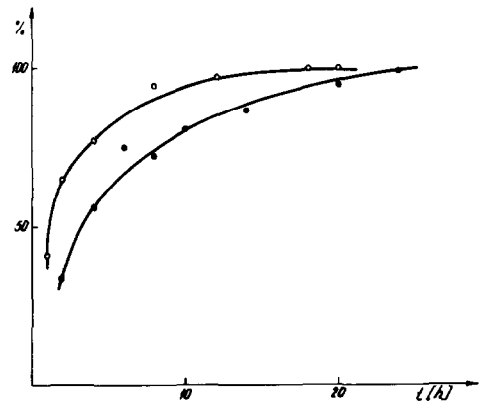


FIG. 3. Abhängigkeit des Grades der Schwefelbindung (%) von der Dauer der mechanischen Dispergierung des Systems: ●, Cu + S; ○, Ag + S.

der theoretischen Ausbeute entspricht oder wenig unter ihr liegt (Figs. 3 und 4).

B. Die Ausbeute ist zunächst niedrig, um dann sprunghaft, explosionsartig einen Maximalwert zu erreichen, der praktisch der theoretischen Ausbeute entspricht (Figs. 5 und 6).

Von Interesse ist Typ B. Ähnliche explosionsartig verlaufende Prozesse sind in (10) beschrieben, betreffen jedoch die Energieakkumulierung beim Kaltwalzen chemischer Individuen.

Unserer Meinung nach lassen sich die beiden erwähnten Gesetzmäßigkeiten als Einzelfälle des allgemeinen Mechanismus

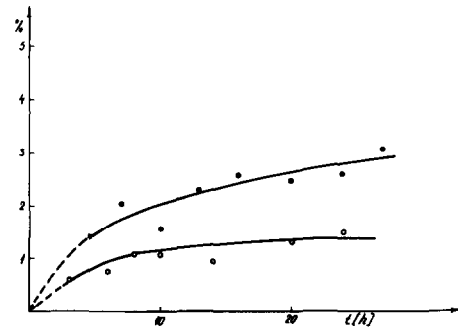


FIG. 4. Abhängigkeit des Grades der Schwefelbindung (%) von der Dauer der mechanischen Dispergierung des Systems: ●, Ge + S; ○, As + S.

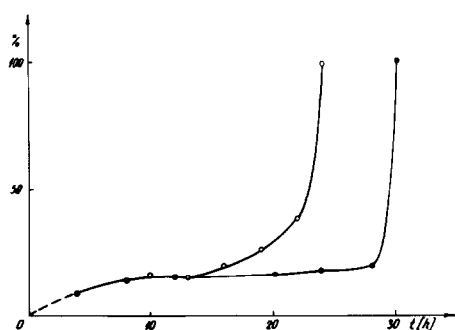


FIG. 5. Abhängigkeit des Grades der Schwefelbindung (%) von der Dauer der mechanischen Dispergierung des Systems: ●, Zn + S; ○, Cd + S.

mechanochemischer Synthesen erklären. Das kann nach dem auf Fig. 7 dargestellten, aus drei Niveaus bestehenden Schema erfolgen. Zwischen den Niveaus sind zwei Typen von Übergängen möglich: initiierte (ununterbrochene Linien) und spontane (Wellenlinien). Das Schema ähnelt den für Quantengeneratoren und speziell den für chemische Laser bekannten Schemata (11, 12).

Die dem energetischen Niveau E_1 entsprechende Menge des Ausgangsstoffs (z. B. Anzahl der Atome) soll mit X bezeichnet werden. Das höher gelegene Niveau E_2 ent-

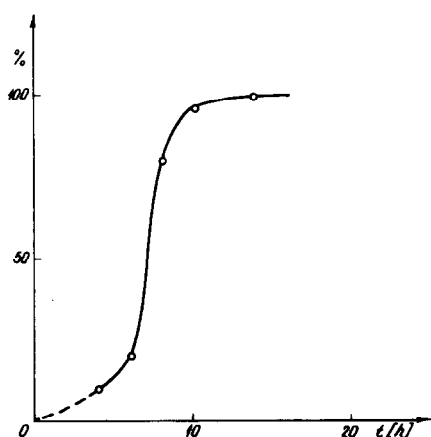


FIG. 6. Abhängigkeit des Grades der Schwefelbindung (%) von der Dauer der mechanischen Dispergierung des Systems: 2 In + 3 S.

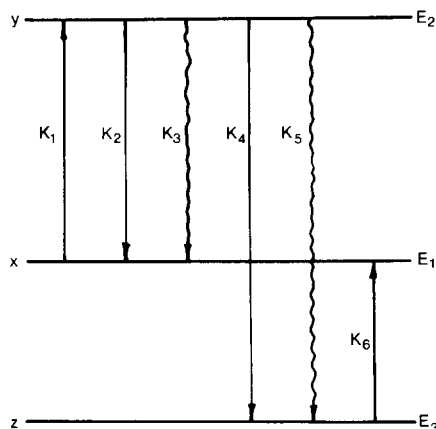


FIG. 7. Energetisches Modell des Verlaufes der mechanochemischen Synthesereaktionen.

spricht dem energetischen Zustand, den der Stoff im Resultat der mechanischen Behandlung erreicht. Seine Menge sei mit Y benannt. Das niedrigste energetische Niveau E_3 entspricht dem Endprodukt, dessen Menge wir mit Z bezeichnen. Mit k_i (i ist der Index des jeweiligen Überganges) bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeit des Überganges in der Einheit s^{-1} . Die zwischen den drei Niveaus möglichen Übergänge können durch das folgende, aus drei Differentialgleichungen bestehende System wiedergegeben werden:

$$\frac{dX}{dt} = -k_1 X + (k_2 + k_3 - k_4 - k_5) Y + k_6 Z$$

$$\frac{dY}{dt} = k_1 X - (k_2 + k_3 + k_4 + k_5) Y \quad (1)$$

$$\frac{dZ}{dt} = (k_4 + k_5) Y - k_6 Z.$$

Für die Fälle, in denen der angeregte Zustand instabil ist und unmittelbar nach seinem Zustandekommen mit Übergang in den Zustand E_3 zusammenbricht, kann Eq. (1) folgendermaßen ersetzt werden:

$$\frac{dX}{dt} = -k_1 X + k_6 Z$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_1 X - k_6 Z. \quad (2)$$

Die Lösung dieses Systems ergibt die Ausdrücke

$$X = \frac{k_6}{k_1 + k_6} \cdot X_0 + \frac{k_1}{k_1 + k_6} \cdot X_0 e^{-(k_1 + k_6)t} \quad (3)$$

$$Z = \frac{k_1}{k_1 + k_6} \cdot X_0 [1 - e^{-(k_1 + k_6)t}]. \quad (3')$$

Falls die Wahrscheinlichkeit eines umgekehrten Überganges k_6 sehr gering ist, d.h. $k_6 \ll k_1$, lassen sich die Ausdrücke noch weiter vereinfachen:

$$X = X_0 e^{-k_1 t} \quad (4)$$

$$Z = X_0 (1 - e^{-k_1 t}). \quad (4')$$

Durch Eq. (4') wird der auf Fig. 3 dargestellte Reaktionsverlauf beschrieben, während Eq. (3') die auf Fig. 4 gezeigten Reaktionen beschreibt. Im zweiten Falle erfolgt keine vollständige Stoffumwandlung. Nach einer ausreichend langen Zeit befinden sich die Mengen der beiden Stoffe (Ausgangsstoff und Endprodukt) im Verhältnis

$$\frac{X}{Z} = \frac{X_0 - Z}{Z} = \frac{k_1}{k_6}. \quad (5)$$

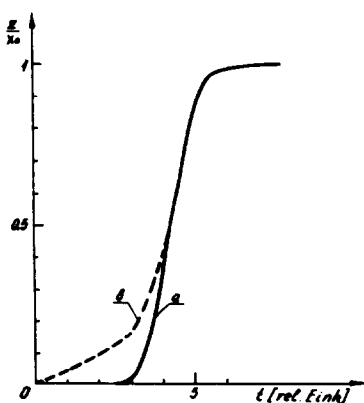


FIG. 8. Theoretische Kurven, aufgestellt nach Eq. (7): (a) $k_5 = 10$; $\alpha_1 = 2$; $\alpha_2 = 0$; $k_1 = 0,5$; $n = 10$; $k'_5 = 0$ (b) $k_5 = 10$; $\alpha_1 = 2$; $\alpha_2 = 0,2$; $k_1 = 0,5$; $n = 10$; $k'_5 = 0,005$.

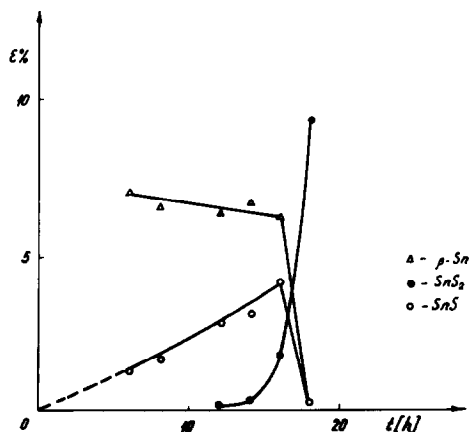


FIG. 9. Abhängigkeit des Möbbaueffektes (ϵ %) der registrierten Phasen von der Dauer der mechanischen Dispergierung bei der mechanochemischen Synthese von SnS_2 .

Im Falle B ist eine lange Aktivierungszeit, d.h. eine langsame Zunahme der Substanzmenge im Zustand E_2 zu beobachten. Ohne näher auf die Ursachen dieser Verzögerung einzugehen, ist offensichtlich, daß die Wahrscheinlichkeit des Überganges k_4 unbedeutend ist. Der auf Figs. 5 und 6 erkennbare sprunghafte Reaktionsverlauf ist als Ergebnis des spontanen Anstiegs der Wahrscheinlichkeit von k_5 zu werten.

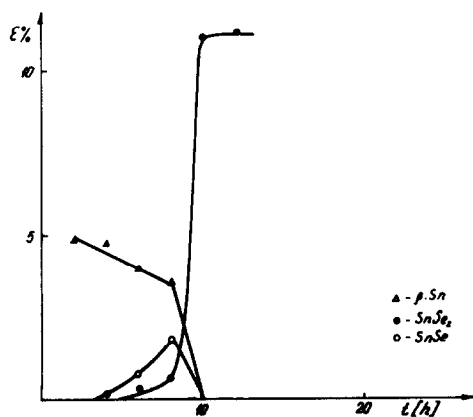


FIG. 10. Abhängigkeit des Möbbaueffektes (ϵ %) der registrierten Phasen von der Dauer der mechanischen Dispergierung bei der mechanochemischen Synthese von SnSe_2 .

TABELLE II

DER EINFLUSS OBERFLÄCHENAKTIVER STOFFE AUF DEN VERLAUF DER MECHANOCHEMISCHEN REAKTION IN GEGENWART VON LUFT

Gemisch	Zusatz	Dipolmoment des Zusatzes (D)	Zeit bis zur Explosion <i>t</i> (min)	Temperatur- impuls (ΔT °C)
Zn + S	—	0	255	15
Zn + S	1,4 Dioxan	0,38	338	68
Zn + S	Oleinsäure	0,78	770	68
Zn + S	Glyzerin	2,66	885	73
Sn + S	—	0	90	13
Sn + S	1,4 Dioxan	0,38	100	13
Sn + S	Oleinsäure	0,78	195	6
Sn + S	Glyzerin	2,66	420	44

Unserer Meinung nach läßt sich diese Erscheinung am annehmbarsten durch chemische Keimbildung erklären, wodurch der S-förmige Verlauf verschiedener heterogener Reaktionen infolge der Zunahme der Keimzahl als Potenzfunktion der Zeit ($\sim t^n$) zu interpretieren ist (13). Hier sei ein Ausdruck angeführt, der auch die rasche Temperaturveränderung während des Überganges berücksichtigt.

Bekanntlich wird die Temperaturabhängigkeit einer Reaktionskonstante durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$K = A \cdot e^{-\Delta E/kT}. \quad (6)$$

ΔE ist hier die Arrhenius-Energie der Aktivierung, k ist die Boltzmann-Konstante, T ist die Temperatur, und A ist eine von der Natur der chemischen Reaktion abhängige Konstante.

Wir gehen davon aus, daß der schnelle Reaktionsverlauf gleichzeitig von zwei Faktoren bestimmt wird, von der Ausbildung chemischer Keime und von dem Temperaturanstieg, der im Resultat der zur Entstehung des Endproduktes führenden chemischen Reaktion auftritt. Diese Vorgänge laufen um so intensiver ab, je höher die Konzentration der im aktivierten Zustand befindlichen Substanz, also der Wert für Y , ist. Wenn unsere Vorstellung

richtig ist, so können wir mit Recht annehmen, daß die Zunahme der Werte für k_5 auf einen Temperaturanstieg zurückgeht, der der Menge von Y , zur Potenz erhoben, proportional ist. Andererseits entspricht die Zunahme des Y -Wertes mit der Zeit unter diesen Bedingungen ($k_2, k_3, k_4, k_8 \sim 0$) annähernd dem Ausdruck in Eq. (4'). Unter Verwendung von Eq. (4') und Eq. (6) können wir für die Veränderung der Menge des Endproduktes mit der Zeit folgenden Ausdruck schreiben:

$$\frac{Z}{X_0} = 1 - e^{-[k_5 + k_8 e^{-\alpha_1(\alpha_2 + (1 - e^{-k_1 t^n})^n)]t}. \quad (7)$$

Die Konstante k_5 berücksichtigt hier die Möglichkeit des gleichzeitigen Ablaufs eines Prozesses, der ebenfalls zur Bildung eines Produktes führt. Seinem Charakter nach ist dieser Prozeß den in Eq. (4) und

TABELLE III

ABHÄNGIGKEIT DER DISPERGIERDAUER VON DER PROBLEMENGE BEI DER VOLLSTÄNDIGEN MECHANOCHEMISCHEN SYNTHESE VON CdS IN ARGON (URSPRÜNGLICHE TEILCHENGRÖßE DER METALLKOMPONENTE 0,2–0,3 mm)

Problemenge (g)	1	2	3
Zeit bis zur Explosion (<i>t</i> min)	65	187	363

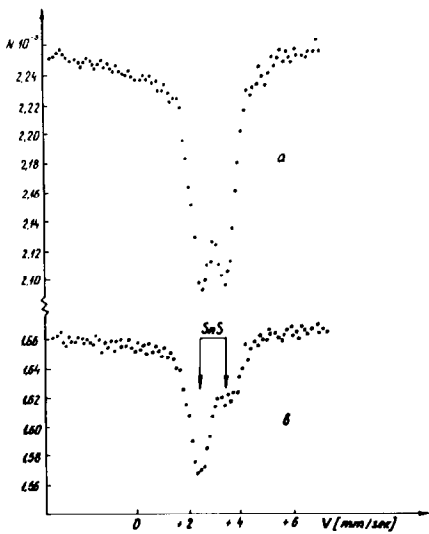


FIG. 11. Mössbauer-Spektren der Proben bei der mechanochemischen Synthese von SnS mit Zusätzen: (a) nach 4 Stunden Dispergierung von Sn + S mit 1% J; (b) nach 8 Stunden Dispergierung von Sn + S mit 1% Hg.

Eq. (4') beschriebenen analog. $\alpha_1 \sim \Delta E$; $\alpha_2 \sim T$; $(1 - e^{-k_1 t}) \sim Y \sim \Delta T$.

Figur 8 zeigt einige nach Eq. (7) erhaltene Kurven, die den auf Figs. 5 und 6 dargestellten ähnlich sind, besonders bei Annahme des gleichzeitigen Ablaufs einer Reaktion vom Typ A (Kurve 2). Das Reaktionsprodukt kann sich jedoch gänzlich von dem bei der Explosion entstehenden unterscheiden. Ein Beweis dafür sind die auf Figs. 9 und 10 gezeigten Ergebnisse. Die mechanochemische Reaktion zwischen Zinn und Schwefel (Selen) führt zunächst zur Bildung von Stannosulfid bzw. Stannoselenid. Interessant ist dabei, daß die Reaktion allmählich, nicht explosionsartig, erfolgt, im Gegensatz zu dem Falle, in dem die Mengen der Ausgangsstoffe dem Monosulfid bzw. Monoselenid entsprechen. Die Ursache liegt offensichtlich im Vorhandensein von freiem Schwefel (Selen), was eine Veränderung des Prozeßcharakters bewirkt. Die Explosion im Falle des Entstehens von Stannosulfid und Stan-

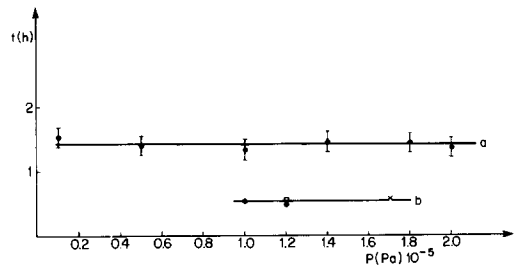


FIG. 12. Abhängigkeit der Zeit bis zur Explosion von dem Dampfdruck des inertem Gasmediums bei der mechanochemischen Synthese von In_2S_3 : (a) bei niedriger Dispergierintensität in Argon; (b) bei hoher Intensität: O, in CO_2 ; ×, in N_2 .

niselenid ist auf die Akkumulation von Energie in dem Dreistoffsystem Zinn—Stannosulfid—Schwefel bzw. Zinn—Stannoselenid—Selen zurückzuführen.

3. Der Einfluß einiger Faktoren auf die Geschwindigkeit der mechanochemischen Reaktionen.

A. Oberflächenaktive Stoffe. Die Analyse der in Tabelle II angeführten Werte ergibt, daß die unter dem Einfluß oberflächenaktiver Stoffe erzielte Erleichterung der Dispergierung zur Verringerung der Wahrscheinlichkeit des Überganges k_1 führt. Die Konzentration von Y nimmt langsamer zu, was die beobachtete "Verzögerung" der Reaktion (Eq. (7)) nach sich zieht. Eine ähnliche Wirkung übt der Zusatz von Quecksilber aus.

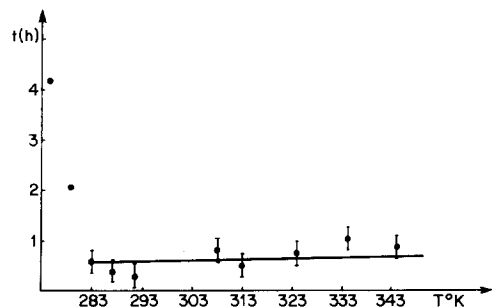


FIG. 13. Abhängigkeit der Zeit bis zur Explosion von der Temperatur des inertem Gasmediums bei der mechanochemischen Synthese von In_2S_3 .

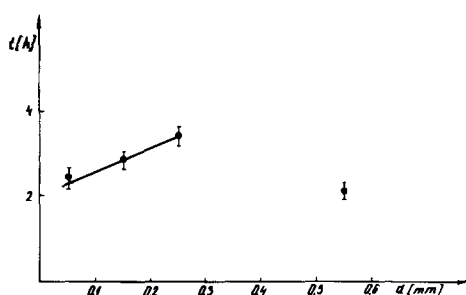


FIG. 14. Abhängigkeit der Zeit bis zur Explosion von der ursprünglichen granulometrischen Zusammensetzung der Metallkomponente bei der mechanochemischen Synthese von CdS.

Der Zusatz von Jod zeigt eine kompliziertere Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit. So erfolgt die vollständige Synthese von SnS, die in inertem Medium nach 24 Stunden eintritt, in Gegenwart von Jod bereits nach 4 Stunden (Fig. 11). Die Erklärung liegt in der Fähigkeit des Jods, an Transportreaktionen teilzunehmen (14). Bei hoher Bearbeitungsintensität konnten wir beobachten, daß der Jodzusatz den Eintritt der Explosion nicht nur nicht beschleunigt, sondern sogar verzögert.

B. Natur, Druck, und Temperatur des Gasmediums. Nach (15, 16) bewirkt die mechanische Behandlung von Metallen nicht nur eine erhöhte Adsorption inerte Gase an der Metalloberfläche, sondern beschleunigt auch das Eindringen von Gaspartikeln ins Innere des Festkörpers. Zwecks Erforschung der Rolle, die der Gasdiffusion bei mechanochemischen Reaktionen zukommt, verfolgten wir die Abhängigkeit der Zeit bis zum Eintritt der Explosion vom Gasdruck des Mediums. Dabei wurde festgestellt, daß weder Natur noch Druck des inerten Gases (N_2 , Ar, CO_2) die Zeit bis zur Explosion spürbar beeinflussen (Fig. 12). Unsere Untersuchungen bestätigten auch die in (17, 18) getroffene Feststellung, daß die Geschwindigkeit der mechanochemischen Reaktionen im gewählten Temperaturbereich temperaturunabhängig ist (Fig. 13).

C. Menge und granulometrische Zusammensetzung der Reaktionspartner. Die auf Fig. 14 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß der Einfluß der granulometrischen Zusammensetzung bedeutend ist. Die Abnahme der Zeit bis zum Eintritt der Explosion bei Teilchengrößen von 0,5 bis 0,6 mm ist mit der zunehmenden Rolle der Teilchen selbst als Mahlkörper zu erklären.

Schlußfolgerungen

Der von uns erstmalig beobachtete explosionsartige Charakter der mechanochemischen Synthese einiger anorganischer Verbindungen wie auch die ihn bedingenden Ursachen sind bei der vollständigen Aufklärung des Mechanismus und der Natur mechanochemischer Reaktionen zu berücksichtigen.

Literatur

1. K. PETERS, in "Trudy jevropejskogo soveščanja po izmel'čenuju" (Beiträge der Europäischen Beratung zur Dispergierung—Russ.), S. 80–97, Moskau (1966).
2. P. A. THIESSEN, K. MEYER, UND G. HEINICKE, Grundlagen der Tribochemie, *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol., Biol.* **1**, 194 (1966).
3. P. G. FOX UND I. SORIA-RUIZ, *Proc. Roy. Soc. A* **317**, 79 (1970).
4. V. V. BOLDYREV, *Kinet. Katal. (Kinetik und Katalyse—Russ.)*, **13**, 1414 (1972).
5. F. H. URKAJEV UND E. G. AVVAKUMOV, *Izv. Sib. Otd. AN. SSSR, ser. Chim. Nauk (Mitt. Sibir. Abt. AW UdSSR, Serie chem. Wiss.—Russ.)*, **7**, 10 (1978).
6. P. JU. BUTJAGIN, *Uspechi Chimii (Erfolge der Chemie—Russ.)*, Bd. 40, S. 1935–1959, 1971.
7. G. M. BERTENJEV UND I. V. RAZUMOVSKAJA, *Fiz.-Chim. Mechanika Mater. (Phys.-chem. Mechanik der Stoffe—Russ.)*, **5**, 60 (1969).
8. I. S. LIN, S. NADIV, UND J. M. GRODZIAN, *Minerals Sci. Eng.* **39**, 193 (1979).
9. "Analitičeskaja chimija elementov" (Analytische Chemie der Elemente—Russ.), Moskau (1975).
10. G. NAESER UND W. SCHOLB, *Kolloid. Z.* **156**, 1 (1958).
11. "Handbook of Chemical Lasers" (R. W. F. Gross

- and J. P. Sott, Eds.), Wiley (Interscience), New York (1976).
12. "Handbook of Lasers with Selected Data on Optical Technology" (J. Pressley, Ed.), Chemical Rubber Co., Cleveland (1971).
 13. B. DELMON, "Introduction a la cinetique heterogene," Paris (1969).
 14. H. SCHÄFER, "Chemische Transportreaktionen (Der Transport anorganischer Stoffe über die Gasphase und seine Anwendungen)." Weinheim/Bergstraße (1961).
 15. G. HEINICKE UND E. SCHÖBER, *Z. Chem.* **11**, 219 (1971).
 16. G. HEINICKE, C. JECH, AND K. WINKLER, *Z. Phys. Chem.* **225**, 161 (1964).
 17. H. GROHN UND R. PAUDERT, *Z. Chem.* **3**, 89 (1963).
 18. P. A. THIESSEN, *Z. Chem.* **5**, 162 (1965).