

## Untersuchungen zum Mechanismus der Mechanochemischen Synthese von Verbindungen aus dem System Sn–S mit Hilfe des Mössbauer-Effektes

CHR. G. TSCHAKAROV, V. RUSANOV,\* UND G. GOSPODINOV

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

Received December 10, 1984

By means of Mössbauer and X-ray structural investigation it was shown that the compounds  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  and  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  can be synthesized mechanochemically. The influence of an inert additive on the explosive character of the mechanochemical synthesis of tin sulfides was investigated. A transition from the explosive way of synthesis to the nonexplosive one upon adding great quantities of inert material was observed. A mechanism explaining this phenomenon was suggested. The initiation of a high-temperature synthesis reaction by the heat effect of a mechanochemical explosive reaction was observed for the first time. © 1985 Academic Press, Inc.

### Einführung

Frühere Untersuchungen (1–3) haben gezeigt, daß sich die Zinnchalkogenide  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnSe}_2$ , und  $\text{SnTe}$  auf mechanochemischem Wege synthetisch gewinnen lassen. In (4) werden Kinetik und Mechanismus der Reaktionen bei der mechanochemischen Synthese einer Großzahl von Metallchalkogeniden verfolgt. Dabei wird gezeigt, daß die Entstehung des Endproduktes in Abhängigkeit von der Zeit der gemeinsamen Dispergierung der Ausgangsstoffe explosionsartig oder nicht explosionsartig erfolgen kann. Der explosionsartige Verlauf der Synthese einiger Metallchalkogenide ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbaute an Endprodukt zunächst niedrig ist, um dann

sprunghaft einen explosionsartigen Charakter anzunehmen, wobei der Umsatz Maximalwerte, die den theoretischen entsprechen, erreicht. Ein solcher explosionsartiger Verlauf der mechanochemischen Synthese wurde für  $\text{SnS}$  und  $\text{SnS}_2$  beobachtet.

Laut Zustandsdiagramm (5) existieren im System Sn–S folgende Verbindungen:  $\text{SnS}$ ,  $\text{Sn}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , und  $\text{SnS}_2$ . Die in (6) zitierten Angaben zu Untersuchungen an Produkten der Hochtemperatursynthese von Verbindungen aus diesem System bestreiten die Existenz von  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , während Mößbauer—und Röntgen—strukturuntersuchungen in (7) das Vorliegen derselben bestätigen. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, Versuche zur mechanochemischen Synthese genannter Verbindungen

dungen anzustellen und den explosions- oder nicht explosionsartigen Verlauf der Synthese festzustellen.

Die Beibehaltung eines bestimmten Niveaus des Umsetzungsgrades im Verlaufe der Dispergierung der Ausgangsstoffe ist ein Hinweis auf des Vorliegen von Prozessen und Erscheinungen in diesen Stoffen, die zu deren Übergang in einen metastabilen Zustand führen, der dem sprunghaft erfolgenden explosionsartigen vollständigen Syntheseablauf vorangeht (4). Unter diesem Aspekt war es von Interesse, den Einfluß inerte Zusätze auf physikalischen Besonderheiten dieser Prozesse mit dem Ziel der Aufklärung des metastabilen Zustandes und des explosionsartigen Charakters der mechanochemischen Synthese zu verfolgen. Darin sehen wir die zweite Aufgabe vorliegender Arbeit.

## Experiment

Bei allen Versuchen zur mechanochemischen Synthese von Verbindungen des Systems Sn-S wurden als Ausgangsstoffe (Sn, Fe, und S) Metall und Chalkogenelement mit besonders hoher Reinheit verwendet. Die Ausgangskomponenten der Mischungen Sn + S und Fe + S wurden in stöchiometrischen Mengen, die dem erwarteten Endprodukt entsprechen, mit einer Gesamtmasse von 2 oder 3 g eingesetzt. Die Dispergierung der mechanischen Gemische erfolgte in einer Einkugelvibrationsmühle aus Achat Typ KM-1(DDR) in Gegenwart von Luft. Die Registrierung des Explosionseffektes erfolgte nach der in (4) beschriebenen Methode. Zum Nachweis der im Verlauf der Dispergierung in der Phasenzusammensetzung der Ausgangsmischungen eingetretenen Veränderungen wurden die Mößbauerspektroskopie in Hinsicht auf Sn und Fe sowie die Röntgenphasenanalyse herangezogen. Untersucht wurden Proben, die unterschiedlich lange Zeit je nach dem

Eintritt des Explosionseffektes mechanisch aktiviert wurden.

Die Mößbauerspektren der untersuchten Proben wurden auf einem Spektrometer mit konstanter Beschleunigung erhalten. Als Quelle für  $\gamma$ -Quanten dienten Ba  $^{119m}\text{SnO}_3$  (5 mCi) und  $^{57}\text{CO}[\text{Pd}]$  (40 mCi). Die Proben wurden in Form von Tabletten mit einer Oberflächendichte von 30 mg/cm<sup>2</sup> gegenüber Sn und 5 mg/cm<sup>2</sup> gegenüber Fe gepreßt. Die Spektren wurden bei Zimmertemperatur in einer Obergangsgeometrie aufgenommen. Die Mößbauer-Parameter sind je nach den Quellen angegeben. Die Spektren wurden rechenstechnisch in Hinsicht auf Sn bearbeitet und als Superposition von Singulett-Lorenzlinien dargestellt.

Die Röntgenphasenanalyse der Proben erfolgte mit einem Diffraktometer DRON 20 (UdSSR). Als charakteristische Strahlung wurde  $\text{CoK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,790 \text{ \AA}$ ) benutzt. Der relative Fehler bei der Bestimmung der Zwischenschichtabstände beträgt  $\sim 0,1\%$ .

## Versuchsergebnisse und Diskussion

Abbildungen 1a, b, c zeigt eine Auswahl an Mößbauerspektren von Proben, die bis 60 min dispergiert wurden, ehe der Explosionseffekt eintrat. Außer der Linie für das eingebrachte  $\beta$ -Sn ist das Dublett einer Verbindung des zweiwertigen Zinns (SnS) mit schwacher Intensität erkennbar. Diese Verbindung entsteht im Anfangsstadium der mechanochemischen Umsetzung und ist in Übereinstimmung mit (2, 8) für alle Verbindungen aus dem System Sn-S typisch. Die geringe SnO<sub>2</sub>-Menge (Abb. 1a) ist vor allem auf die Oxydation der syntetisierten Verbindung zurückzuführen (8).

Bei den Versuchen zur Synthese der Verbindungen Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> und Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> war ein explosionsartiger Verlauf der Entstehung des Endproduktes zu beobachten. Aus Abb. 2b, c ist ersichtlich, daß die Mößbauerspektren der erwarteten Verbindungen Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> und

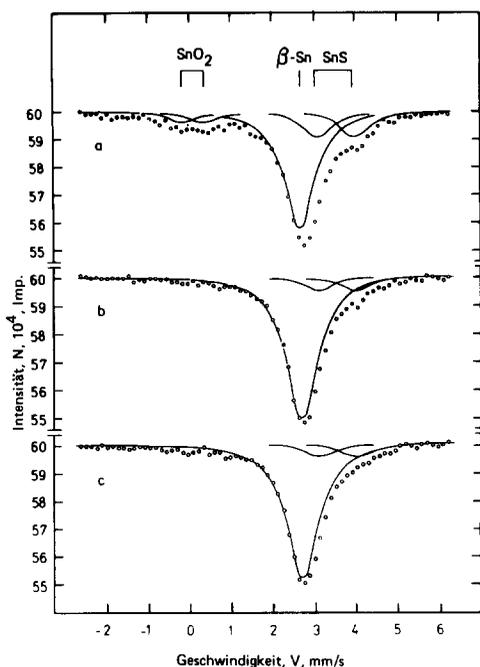


ABB. 1. Mößbauerspektren von Proben, die bis zu einer Stunde vor Eintritt des Explosionseffekts mechanisch aktiviert wurden: (a) Synthese von SnS; (b) Synthese von  $\text{Sn}_3\text{S}_4$ ; (c) Synthese von  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .

$\text{Sn}_2\text{S}_3$  Superpositionen der Spektren von  $\text{SnS}_2$  und  $\text{SnS}$  darstellen, was mit (7) übereinstimmt. Dabei zeigen die Mößbauer-Parameter des  $\text{SnS}_2$  und des vierwertigen Zustandes des Zinnions in  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  ein und denselben Wert. Das gleiche gilt für  $\text{SnS}$  und den zweiwertigen Zustand des Zinnions in obigen Verbindungen. Die von uns festgestellte isomere Verschiebung von  $\text{SnS}_2$  und  $\text{Sn(IV)}$  in  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  beträgt  $\delta = +1.11 \pm 0.05$  mm/s. Die Mößbauer-Parameter für  $\text{SnS}$  und  $\text{Sn(II)}$  in  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  betragen  $\delta = +3.41 \pm 0.05$  mm/s, die Quadropul-Aufspaltung ist  $\Delta = 1.00 \pm 0.05$  mm/s. Die erwähnte Übereinstimmung der Mößbauer-Parameter von  $\text{SnS}_2$  und  $\text{SnS}$  mit denen von  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  gestattet keine eindeutige Bestimmung des Endproduktes als  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , da es sich auch um ein mechanisches Gemisch von  $\text{SnS}_2$  und  $\text{SnS}$  handeln kann.

Die Röntgenstrukturanalysen der Proben, deren Mößbauerspektren auf Abb. 2b, c gezeigt sind, ergaben, daß die Phasenzusammensetzung aus  $\text{SnS}$ ,  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  besteht. Strukturen, die  $\text{SnS}_2$ —ASTM 23-677 und ASTM 31-1399—entsprechen, wurden nicht gefunden. Diese Tatsache ist ein direkter Hinweis darauf, daß bei der mechanochemischen Synthese  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  entstehen. Die Mößbauerlinie mit isomere Verschiebung  $\delta = +1.11 \pm 0.05$  mm/s wird in diesem Falle gänzlich vom vierwertigen Zustand des Zinnions in den Verbindungen  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  bestimmt.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß

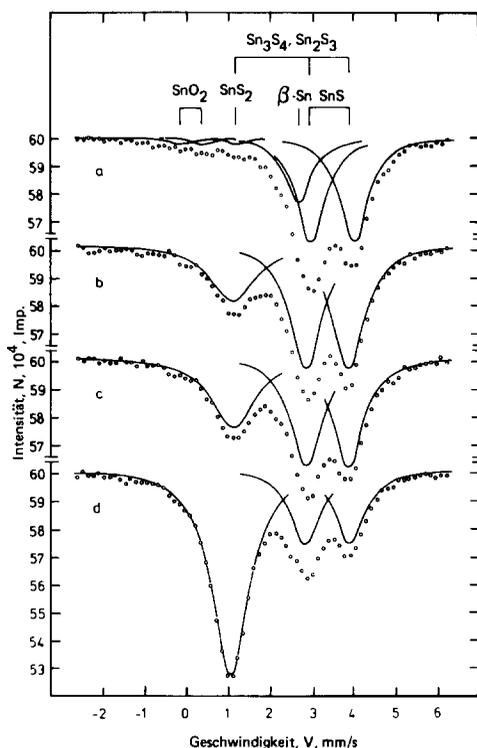


ABB. 2. Mößbauerspektren von Proben, die bis zur Registrierung eines Explosionseffektes mechanisch aktiviert wurden: (a) Synthese von SnS, mechanische Aktivierung -3 Stunden; (b) Synthese von  $\text{Sn}_3\text{S}_4$ , mechanische Aktivierung -3 Stunden; (c) Synthese von  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , mechanische Aktivierung -4 Stunden; (d) Synthese von  $\text{SnS}_2$ , mechanische Aktivierung -8 Stunden.

beide Proben erhebliche Mengen SnS und  $\alpha$ -SnS—nach ASTM 14-620 und ASTM 22-953—enthalten. Diese Phasen sind bei hohen Temperaturen stabil und stellen die stöchiometrischen Endglieder der Serie  $\text{Sn}_{1-x}\text{S}$  dar.

Die Röntgenstrukturanalyse der Probe aus Abb. 2b ergibt als Hauptphasen  $\text{Sn}_3\text{S}_4$ —ASTM 27-900 und ASTM 27-898. Dieser Verbindung entspricht auch das stöchiometrische Verhältnis der Ausgangskomponenten bei der mechanochemischen Synthese. Die Probe enthält ebenfalls erhebliche Mengen der Hochtemperaturphasen  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  und  $\gamma$ - $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , die nach ASTM 14-619 und ASTM 30-1379 identifiziert wurden.

Die Röntgenstrukturanalyse der Probe aus Abb. 2c zeigt, daß diese Probe ein Gemisch aus meßbaren Mengen SnS,  $\text{Sn}_3\text{S}_4$ , und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  mit den bereits erwähnten Strukturen nach ASTM darstellt.

Die Röntgenstrukturuntersuchungen beider Proben ergeben das Vorliegen geringer Mengen nicht umgesetzter Ausgangskomponenten.

Die oben genannten Verbindungen, die entsprechend dem Diagramm des Systems Sn-S (5) mechanochemisch synthetisiert wurden, erscheinen im Konzentrationsbereich von 50 bis 66.6 Atom-% S. Die Mößbauerspektren der 40, 80, und 90 Atom-% enthaltenden Proben zeigten nach explosionsartig ablaufenden Synthese Linien für SnS und  $\beta$ -Sn. Im zweiten und dritten Falle ist neben den bei 40 Atom-% S registrierten Phasen auch das Vorliegen einer  $\text{SnS}_2$ -Phase zu beobachten.

In (4) sind Angaben über den Einfluß der Menge der Ausgangskomponenten in der Probe, der granulometrischen Zusammensetzung der metallischen Komponente und des Gehalts an oberflächenaktiven Stoffen auf den explosionsartigen Ablauf der Synthese einiger Metallchalkogenide zitiert. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, den Einfluß eines in das Ausgangsgemisch eingebrachten inerten

Zusatzes zu verfolgen. Zu diesem Zweck untersuchten wir das Gemisch Sn + Fe + S in stöchiometrischen Verhältnisse, die den Verbindungen SnS und FeS entsprechen. Wir gingen dabei von folgenden Überlegungen aus: (1) Die mechanochemische Synthese von SnS erfolgt explosionsartig, während die Synthese von FeS unter den von uns gewählten Bedingungen wegen der niedrigen Intensität der mechanischen Einwirkung unmöglich ist; (2) wir arbeiteten vorsätzlich mit Fe der Firma "Merck" mit einer Korngröße von  $\leq 5 \mu\text{m}$ , was Voraussetzung für eine zusätzliche Senkung der mechanischen Einwirkung ist; (3) die Mischung Sn + Fe + S gestattet die Untersuchung des Endproduktes mittels Mößbauer-Spektroskopie sowohl in Hinsicht auf Sn, als auch auf Fe.

In (9, 10) werden FeS und  $\text{FeSn}_2$  auf mechanochemischem Wege synthetisiert, jedoch unter Verwendung einer Hochleistungs-Planetarfliehkraftmühle mit einer mechanischen Belastung von 40 g (g—die Erdbeschleunigung). Wir unternahmen den Versuch, die Synthese obiger Verbindungen unter unserer Bedingungen mit Ausgangsproben von je 3g, die 25 Stunden dispergiert wurden, durchzuführen. Die Analyse der Mößbauerspektren ergab, daß keine mechanochemische Umsetzung zwischen den Ausgangsstoffen stattgefunden hat, was uns zur Verwendung von Eisenpulver als inertes Material berechtigte.

Auf Abb. 3, 4a sind die Mößbauerspektren einer Probe aus 3g Sn + Fe + S dargestellt, die im stöchiometrischen Verhältnis  $\text{SnS}:\text{FeS} = 1:1$  eingesetzt und 22 Stunden dispergiert wurde. Das auf Abb. 3a dargestellte Spektrum zeigt, daß im Verlauf der mechanochemischen Aktivierung eine vollständige explosionslose Synthese von Zinnsulfiden eingetreten ist. Das Mößbauerspektrum derselben Probe in Hinsicht auf Fe (Abb. 4a) beweist das Fehlen von synthetisiertem FeS. Ähnliche Resultate werden auch bei einem stöchiometris-

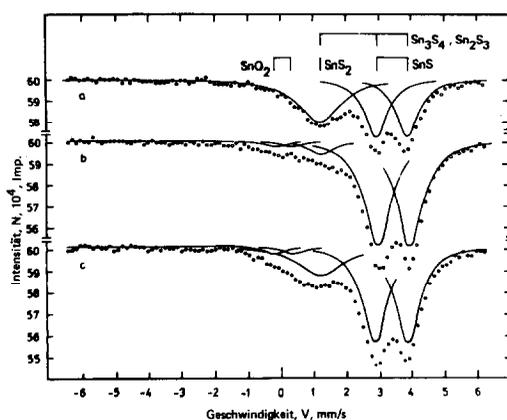


ABB. 3. Mößbauerspektren nach Sn von Proben aus dem Gemisch Sn + Fe + S: (a) bei SnS:FeS = 1:1, mechanische Aktivierung 22 Stunden; (b) bei SnS:FeS = 5:1, mechanische Aktivierung bis zum Eintritt eines Explosionseffektes -8 Stunden; (c) bei SnS:FeS = 5:1, mechanische Aktivierung 4 Stunden nach Registrierung eines Explosionseffektes.

chen Verhältnis von 2:1 und 3:1 erhalten. Diese Ergebnisse zeugen davon, daß die Zugabe der angegebenen Mengen Fe als "inert" Zusatz den Charakter der mechanochemischen Synthese verändert, und zwar von einem explosionsartigen zu einem nicht explosionsartigen.

Die Dispergierung der Ausgangsmischungen führt zur Zunahme von Gitterfehlern in den Komponenten bis zum Moment der Explosion (11, 12) Gleichzeitig durchläuft die Größe der beim Zerkleinern der Festkörper entstehenden Teilchen drei Stufen (13). Die erste Stufe ist durch eine fortschreitende Abnahme der Teilchengröße gekennzeichnet, die zweite Stufe stellt den Beginn des Aggregationsprozesses dar, während sich in der dritten Stufe eine Gleichgewicht einstellt, bei dem sich die Teilchengrößen nicht mehr mit der Zeit verändern. Nach unseren Beobachtungen ist die Aggregation unmittelbar vor der Explosion am ausgeprägtesten. In diesem Falle ist anzunehmen, daß die mechanochemische Reaktion unter der Wirkung der Mahlkörper aus einer typischen Oberflä-

chenreaktion in eine Reaktion im Innern der stark verdichteten Aggregate, die aus Teilchen der Ausgangsstoffe und synthetisiertem Endprodukt bestehen, übergeht. Der Gesamtwärmeeffekt dieser exothermen Volumenreaktion kommt in der beobachteten Explosion zum Ausdruck. Wenn die Aggregate Teilchen eines inertes Materials in größerer Anzahl enthalten, weist der Wärmeeffekt lediglich lokalen Charakter auf, so daß die mechanochemische Synthese ohne Explosion verläuft.

Um den oben vorgeschlagenen Mechanismus der Veränderung des Charakters der mechanochemischen Synthese unter dem Einfluß eines Zusatzes von inertes Stoffen zu überprüfen, unterzogen wir eine Probe aus Sn + Fe + S im Verhältnis 5:1 der Dispergierung. Der explosionsartige Verlauf der Synthese der Zinnsulfide war wiederhergestellt, worauf die Registrierung eines Explosionseffektes in der achten Stunde der Dispergierung hinwies. Die Mößbauerspektren in Hinsicht auf Sn (Abb. 3b) zeigen, daß eine praktisch vollständige Synthese von SnS eingetreten ist. Die Analyse des Spektrums in Hinsicht auf Fe

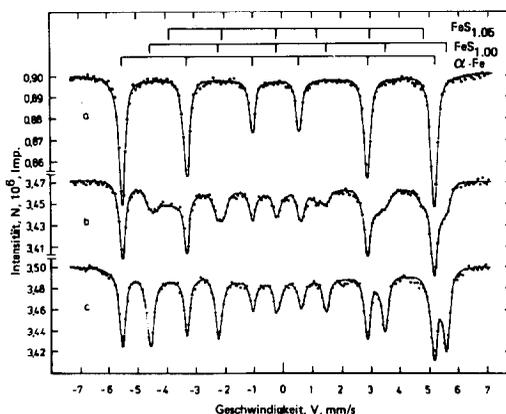


ABB. 4. Mößbauerspektren nach Fe von Proben aus dem Gemisch Sn + Fe + S: (a) bei SnS:FeS = 1:1, mechanische Aktivierung 22 Stunden; (b) bei SnS:FeS = 5:1, mechanische Aktivierung bis zum Eintritt eines Explosionseffektes -8 Stunden; (c) bei SnS:FeS = 5:1, mechanische Aktivierung 4 Stunden nach Registrierung eines Explosionseffektes.

(Abb. 4b) zeigt das Vorhandensein von nicht umgesetztem Eisen sowie meßbare Mengen stöchiometrischen ( $\text{FeS}_{1,00}$ ) und nicht stöchiometrischen ( $\text{FeS}_{1,05}$ ) Sulfids. Die für  $\text{FeS}_{1,00}$  bestimmten Parameter sind:  $\delta = +0.47 \pm 0.05$  mm/s,  $\Delta = 0.16 \pm 0.05$  mm/s und ein effektives Magnetfeld in Kerngröße  $H_{\text{eff}} = 310 \pm 5$  kOe. Bei  $\text{FeS}_{1,05}$  betragen die Parameter:  $\delta = +0.57 \pm 0.05$  mm/s und  $H_{\text{eff}} = 275 \pm 5$  kOe. Auffallend ist, daß die experimentelle Linienbreite ( $\Gamma_{\text{exp}}$ ) für  $\text{FeS}_{1,00}$  und  $\text{FeS}_{1,05}$  erhöht ist. Das ist auf Gitterdefekte in der Kristallstruktur zurückzuführen, was auch durch das Vorliegen nicht stöchiometrischen Eisensulfids bestätigt wird. Die Ausbildung dieser Strukturen geht wahrscheinlich auf die impulsartige Temperaturveränderung im Moment der Explosion zurück.

Dieselbe Probe wurde nach der Explosion weitere vier Stunden dispergiert. Aus Abb. 3c ist ersichtlich, daß dabei eine Oxydation des bei der Explosion entstandenen SnS erfolgt. Das Spektrum auf Abb. 4c zeigt, daß der Prozeß des Überganges des nicht stöchiometrischen Eisensulfids in stöchiometrisches abgeschlossen ist. Der normale Verlauf experimentellen Linienbreite beweist, daß in diesem Falle Gitterfehler in der Kristallstruktur des stöchiometrischen Eisensulfids fehlen.

Die Mößbauerspektren der Abb. 3, 4b, c weisen eindeutig darauf hin, daß das gewonnene Endprodukt lediglich ein mechanisches Gemisch aus Zinn- und Eisensulfiden und nichtumgesetztem Eisen ist.

Bei der Dispergierung von Sn + S in Menge, die denen des Gemischs Sn + Fe + S beim Verhältnis 5:1 entsprechen, wurde die Explosion nach 6,5 Stunden registriert. Im folgenden Versuch wurde die Dispergierung der Ausgangsmischung nach der sechsten Stunde kurz unterbrochen. In dieser Zeit wurde die für eine Mischung SnS:FeS im Verhältnis 5:1 notwendige Menge Fe zugesetzt. Anschließend wurde die Dispergierung bis zum Eintritt der Ex-

plosion in der achten Stunde fortgesetzt. Mößbauerspektren erwiesen sich mit denen aus Abb. 3, 4b identisch. Dieses Ergebnis bestätigt ein weiteres Mal, daß Fe bei den durchgeführten Versuchen die Rolle eines "inerten" Materials spielt. Hieraus geht eindeutig hervor, daß die explosionsartige Synthese von SnS mit ihrem Wärmeeffekt als Initiator für den Ablauf einer typischen Hochtemperaturreaktion zur Synthese von FeS wirkt.

### Schlußfolgerungen

Bei der Untersuchung des Systems Sn-S wurden auf mechanochemischem Wege die Verbindungen  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  synthetisiert, wobei ein explosionsartiger Ablauf der Reaktion zu beobachten war. Die für diese Verbindungen erhaltenen kristallographischen und Mößbauer-Parameter stimmen mit den Parametern der bei der Hochtemperatursynthese erhaltenen Verbindungen überein.

Die Untersuchungen zum Einfluß eines Zusatzes von inertem Material ergaben, daß dieser in größeren Mengen zum Übergang der explosionsartig ablaufenden Reaktion in eine explosionsfreie führt. Der vorgeschlagene Mechanismus zur Aufklärung dieses Einflusses liefert zusätzliche Informationen zu den Prozessen und Erscheinungen, die die eigentliche mechanochemische Synthese bedingen. Die Autoren vertreten die Ansicht, daß sich der beobachtete Einfluß eines inertes Zusatzes auch auf die bei der Dispergierung natürlicher Rohstoffe ablaufenden Prozesse auswirkt.

Erstmalig wird die Initiierung einer Hochtemperatursynthese durch den Wärmeeffekt der mechanochemischen explosionsartigen Reaktion beobachtet. In unserem Falle erscheint als Endprodukt ein mechanisches Gemisch aus Zinn- und Eisensulfiden sowie nichtumgesetztem Eisen.

### Danksagung

Die Autoren sprechen Dr. St. Peneva für die erwiesene Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und Dr. Zv. Bontschev für sein an der Arbeit bezeugtes Interesse und die fruchtbringenden Diskussionen ihren aufrichtigen Dank aus.

### Literatur

1. HR. SHAKUROV UND G. G. GOSPODINOV, *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **32**, 47 (1979).
2. HR. SHAKUROV UND G. G. GOSPODINOV, *Bulg. J. Phys.* **9**, 259 (1982).
3. V. A. VARNEK, E. G. AVVAKUMOV, UND L. I. RAZVOROTNEVA, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR Ser. Chim. Nauk* **4**, 20 (1979).
4. CHR. TSCHAKAROV, G. G. GOSPODINOV, UND Z. BONTSCHEV, *J. Solid State Chem.* **41**, 244 (1982).
5. R. P. ELLIOT, "Metallurgija," *Struktury dvojných splavov*, Bd. II, Verlag, Moskau (1970).
6. G. M. BARTENEV, A. D. ZYGANOV, S. A. DEMBOVSKIJ, UND V. I. MICHAJLOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **VII**, 1442 (1971).
7. P. P. SEREGIN, M. SAGATOV, B. T. MELECH, JU. P. KOSTIKOV, UND L. N. VASILJEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **IX**, 134 (1973).
8. HR. SHAKUROV UND G. G. GOSPODINOV, *Bulg. J. Phys.* **9**, 483 (1982).
9. E. G. AVVAKUMOV, V. V. BOLDYREV, UND I. D. KOSOBUDSKIJ, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR Ser. Chim. Nauk* **4**, 45 (1972).
10. V. A. VARNEK, L. I. STRUGOVA, UND E. G. AVVAKUMOV, *Fiz. Tverd. Tela.* **16**, 1816 (1974).
11. R. SCHRADER UND B. HOFFMAN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 41 (1969).
12. Z. KAJCSOC, L. MARCZIS, CHR. TSCHAKAROV, G. G. GOSPODINOV, D. HORVATH, UND A. VERTES, *J. Nucl. Instrum. Methods* **199**, 273 (1982).
13. R. SCHRADER UND G. JACOB, *Chem. Tech. (Leipzig)* **18**, 414 (1966).