

К. А. Костянян

Исследование электропроводности расплавленных щелочных боратов (системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$)

Щелочно-борные стекла представляют значительный интерес с общей физико-химической точки зрения, так как, в зависимости от содержания щелочей, их можно рассматривать как растворы электролитов с низким значением диэлектрической постоянной растворителя, переходящие в солеобразную систему при повышении концентрации щелочей [1]. Борные стекла интересны еще и с точки зрения „аномалии бора“. Известно, что многие физико-химические свойства борных стекол на кривых свойство-состав показывают экстремумы, что объясняется изменением координационного числа бора от 3 к 4 [2].

В настоящей работе приводятся данные по исследованию удельной электропроводности расплавленных стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур от 700 до 1000°C.

Исследованию электропроводности расплавленных щелочно-борных стекол посвящены работы [3], [4] и [5]. Согласно данным работы [3] с повышением содержания щелочных окислов имеет место отклонение от линейной зависимости $\lg \kappa$ от $\frac{1}{T}$. Кривые $\lg \kappa$ — состав показывают максимумы, отвечающие содержаниям $\text{Na}_2\text{O}-20$ и $\text{K}_2\text{O} 15\%$; однако с изменением температуры максимум меняет свое положение по составу. По данным работы [4] электропроводность всех стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ хорошо подчиняются закону

$$\lg \kappa = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

В работе [4] приводятся результаты одновременного измерения вязкости и электропроводности систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Показано, что эквивалентная электропроводность этих стекол, в отличие от электропроводности водных растворов электролитов, с повышением концентрации щелочного иона, повышается.

Экспериментальная часть

Стекла варились из чистых и химически чистых материалов—буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), борной кислоты и поташа в шамотных тиглях емкостью 200—300 мл, в лабораторной тигельной печи при температуре 900—1000°. После варки стекла анализировались на содержание окислов щелочных металлов и на B_2O_3 [6]. В таблице 1 приведены

составы сваренных стекол. Измерения проводились как при режиме повышения температуры, так и при режиме ее понижения. Каждое измерение производилось после установления определенной температуры. Следует отметить, что измеренные стекла показывают расхождение между значениями удельных сопротивлений, полученных при режиме повышения и понижения температуры. Для стекол с высоким содержанием щелочей расхождение ничтожное и увеличивается по мере уменьшения содержания щелочи в стекле и понижения температуры. Понижение скорости нагрева (или охлаждения) до 1° в минуту и длительная выдержка при данной температуре (около 10 мин.) не устраняют этого расхождения.

Таблица 1

Сери стекла								
Li ₂ O—B ₂ O ₃			Na ₂ O—B ₂ O ₃			K ₂ O—B ₂ O ₃		
стекло	Li ₂ O в вес. %	B ₂ O ₃ в вес. %	стекло	Na ₂ O в вес. %	B ₂ O ₃ в вес. %	стекло	K ₂ O в вес. %	B ₂ O ₃ в вес. %
1—Li	1,47	97,0	1—Na	30,26	68,50	10—K	38,88	59,20
2—Li	3,05	96,08	1a—Na	27,61	72,00	3—K	34,97	64,40
3—Li	4,25	94,4	2—Na	25,20	74,8*	9—K	27,03	72,42
3a—Li	5,55	94,45*	2a—Na	22,43	77,57*	8—K	24,98	74,83
4—Li	(7,07)	(92,93)	4—Na	19,97	79,50	11—K	20,36	78,82
5—Li	9,57	89,63	4a—Na	17,30	82,70*	12—K	15,32	84,68
6—Li	(12,55)	(87,45)	5—Na	15,70	83,16	13—K	10,47	89,53
			5a—Na	12,50	87,50	14—K	5,52	94,48
			6—Na	10,91	88,49	7—K	(25,5)	(74,5)
			7—Na	(5,0)	(95,0)			
			8a—Na	3,24	96,76*			

Методика измерения удельной электропроводности стекол описана нами ранее [7]. Измерение малых сопротивлений производилось главным образом зондовыми методами, а больших сопротивлений — методом моста переменного тока.

По полученным значениям удельных сопротивлений для всех стекол вычерчивался график: удельное сопротивление — температура. В таблицах 2, 3 и 4 приведены значения удельных сопротивлений измеренных стекол, взятых из графика через интервал 50° .

В таблице 5 приведены результаты сравнений наших данных с данными других исследователей, из чего видно, что при больших значениях сопротивлений имеется хорошее согласие между этими данными, но при малых сопротивлениях имеется расхождение, причем

* Содержание B₂O₃ определено по разности; в скобках приведены синтетические составы стекол.

Таблица 2

Значения удельных сопротивлений (ом·см) стекол серии
Li₂O—B₂O₃

С т е к л о							
Т, в °С	1—Li	2—Li	3—Li	3а—Li	4—Li	5—Li	6—Li
700	—	—	320	190	(165)	—	—
750	—	—	192	108	73,0	29,0	—
800	850	184	110	60,0	39,5	18,8	9,6
850	523	124	64,0	36,0	24,0	12,3	6,7
900	350	76,0	43,0	24,0	16,2	7,8	4,85
950	245	51,0	29,0	17,5	11,8	5,7	3,9
1000	188	39,0	22,0	13,5	9,0	4,3	3,0

Таблица 3

Значения удельных сопротивлений (ом·см) стекол серии
Na₂O—B₂O₃

С т е к л о											
Т, в °С	1—Na	2—Na	4—Na	5—Na	6—Na	7—Na	8—Na	1а—Na	2а—Na	4а—Na	5а—Na
700	10,5	—	—	—	270	—	—	14,4	—	—	—
750	6,25	—	29,5	—	130	—	—	9,6	—	—	—
800	4,0	10,0	19,3	—	78,0	—	500	6,7	13,5	27,0	—
850	3,1	7,0	13,1	24,7	47,0	114	324	4,7	8,6	16,7	—
900	2,5	5,0	8,7	15,2	30,0	74,0	200	3,5	6,1	11,1	19,6
950	1,85	3,80	6,10	10,6	—	51,0	140	2,9	4,4	7,8	13,3
1000	—	—	4,5	7,7	—	37,5	100	—	—	—	9,7

Таблица 4

Значения удельных сопротивлений (ом·см) стекол серии
K₂O—B₂O₃

С т е к л о									
Т, в °С	3—K	8—K	9—K	10—K	11—K	12—K	13—K	14—K	7—K
700	23,1	—	—	12,0	—	—	—	—	—
750	13,25	—	39,2	9,0	—	—	—	700	45,0
800	9,0	31,0	25,3	6,5	—	101	181	446	29,5
850	6,8	19,6	16,0	5,0	41,5	57,0	98,0	270	18,8
900	4,85	13,3	10,5	3,85	24,7	36,8	59,5	170	13,2
950	3,65	9,8	8,1	3,10	17,5	25,0	43,0	114	9,3
1000	—	—	6,35	2,6	13,5	18,0	31,8	81,5	7,1

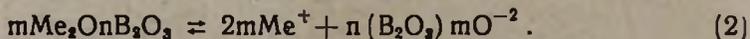
Т. в °С	Удельное сопротивление ом·см										
	стекло 12—К		стекло 10—К		стекло 5—L1		стекло 4—Na		стекло 1—Na		
	по данным [5]	наши данные	по данным [5]	наши данные	по данным [5]	наши данные	по данным [5]	наши данные	по данным [5]	наши данные	по данным [10]
900	38,0	37,0	2,9	3,8	7,8	7,8	6,29	8,7	1,55	2,44	—
850	—	—	—	—	—	—	11,3	13,0	2,40	3,10	2,78
880	100	98	5,25	6,5	20,7	19,0	19,5	19,1	4,10	4,0	3,84
750	—	—	—	—	—	—	34,7	30,0	6,0	5,90	5,55
700	—	—	13,2	12,0	—	—	—	—	9,55	10	—

данные [5] занижены. Специальные измерения электропроводности стекла 1—Na (расплавленная бура) в U-образной ячейке [8] подтвердили наши данные. Низкие значения удельных сопротивлений в работе [5] по-видимому являются результатом изменения постоянной ячейки, т. к. это изменение особенно сильно бывает в ячейках с малыми сопротивлениями [8]. Сопоставление наших данных для стекла 1—Na в более низкой области температуры с данными Шукарева и Мюллера [9] приведено нами ранее [7].

Обсуждение результатов

Ионная природа проводимости стекол показана многими работами. Особенно обстоятельно проведены исследования над твердым стеклом; показано наличие электролиза [11], а также определены числа переноса для стеклообразной буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [12]. Хотя аналогичные работы для расплавленных борных стекол отсутствуют, электролитическая природа расплавленных боратов не вызывает сомнений по следующим причинам:

1. Наличие полной ионной проводимости показано для бинарных расплавленных силикатов, а также для металлургических шлаков [13]. Как известно, основой строения силикатных стекол является кремнекислородный каркас. В расплавленном состоянии силикаты диссоциированы на металлические катионы и анионы кремнекислородных комплексов [13]. Аналогично силикатам, диссоциацию расплавленных боратов можно представить следующим уравнением:



В зависимости от соотношения щелочного окисла и борного ангидрида комплекс $n(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot m\text{O}^{-2}$ можно представить в виде ионов BO_2^{-1} , $\text{B}_3\text{O}_6^{-3}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$, $\text{B}_2\text{O}_4^{-2}$, BO_3^{-3} , BO_4^{-4} . Наличие того или другого иона в расплаве будет зависеть не только от соотношения щелочного окисла и борного ангидрида, но и от наличия других катио-

нов в стекле и от самого щелочного катиона [14]. Как в случае расплавленных силикатов, так и для расплавленных боратов, по-видимому, следует полагать униполярную проводимость, т. е. перенос всего электричества щелочными ионами.

2. Значение величин удельных сопротивлений расплавленных боратов имеет порядок величин, характерный для расплавленных ионных проводников.

3. Доказательством ионной проводимости расплавленных боратов может служить также и их положительный температурный коэффициент удельной электропроводности, поскольку удельная электропроводность расплавленных стекол подчиняется экспоненциальному уравнению (уравнение 1), чему подчиняются также проводимость ионных кристаллов и расплавы солей [8, 15]. На рисунке 1 приведен график

$\lg \kappa - \frac{1}{T}$ для некоторых стекол из системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$,

$\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Как видно из графика, электропроводность исследованных стекол также подчиняется уравнению (1), теоретическая интерпретация которого показывает, что член В характеризует энергию активации электропроводности*. По данным Шукарева и Мюллера, постоянная В в уравнении (1) при изменении содержания Na_2O в твердых стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ от 0,01 до 32% меняется, соответственно от 25000 до 8200 [9]. Для той же системы в расплавленном состоянии В меняет свое значение от 6000 до 3000.

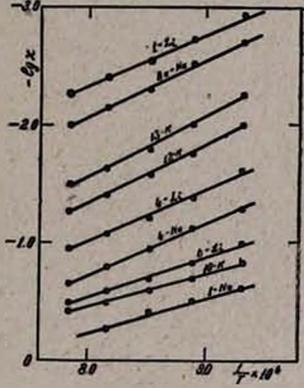


Рис. 1. Зависимость $\lg \kappa$ от $\frac{1}{T}$ для расплавленных щелочных боратов.

В твердых стеклах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ коэффициент В при содержании Li_2O в стекле до 11,58 вес. % равняется примерно 4700 [17], в то время как для расплавленного стекла почти того же состава $V = 3400$.

Снижение коэффициента В при переходе в расплавленное состояние наблюдается также и для системы $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Так, например, при содержании K_2O 37,7% коэффициент В для твердого состояния ≈ 3700 , а для расплавленного ≈ 2700 .

Энергию активации электропроводности можно представить как сумму двух энергий $v = \epsilon_1 + \epsilon_2$, где ϵ_1 — характеризует энергию, необходимую для диссоциации иона, а ϵ_2 характеризует энергию смещения. Уменьшение энергии активации электропроводности при переходе в расплавленное состояние можно объяснить главным образом уменьшением энергии диссоциации, т. к. в расплавленном состоянии боро-кислородный каркас стекла разрушен, в результате чего сила

* Энергия активации ϵ , отнесенная к одному молю вещества, вычисляется по формуле $\epsilon = 2 \times 2,3 \times R \times V$, где R — газовая постоянная, а V — константа в уравнении (1) [8, 16].

связи щелочного иона с боро-кислородными комплексами значительно уменьшается. Таким образом, энергия активации электропроводности расплава в значительной степени определяется энергией смещения e_3 . Данные по исследованию удельной электропроводности системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ также показывают уменьшение σ для расплавленного состояния [8, 18].

Зависимость электропроводности от состава стекла представляет интересной в связи с вышеотмеченным изменением координации бора. На рисунке 2 приведены изменения $\lg \sigma$ в зависимости от молярного содержания щелочных окислов. Приведенная зависимость не отражает каких-либо особенностей исследованных систем. В области составов выше 5–8% щелочного окисла имеет место почти прямолинейное изменение $\lg \sigma$, ниже этого предела—резкое уменьшение его. Аналогичные изменения проводимости от концентрации щелочного окисла наблюдались и другими [5].

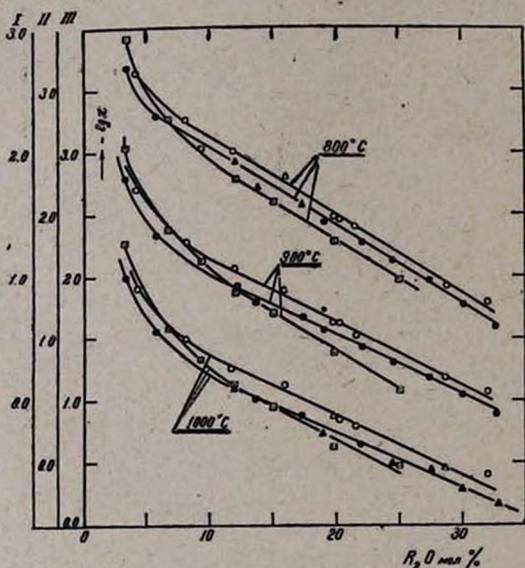


Рис. 2. Зависимость $\lg \sigma$ от содержания щелочного окисла в расплавленных щелочных боратах: кружки—для системы $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (треугольники—экстраполированные данные), точки—для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (треугольники сплошные—экстраполированные данные), квадраты с точкой—для системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; шкала I—для 800° , II—для 900° и III—для 1000° .

На рисунке 3 приведена зависимость эквивалентной электропроводности λ исследованных систем от концентрации щелочного иона*.

Из рисунка видно, что при увеличении концентрации щелочного иона имеет место увеличение эквивалент-

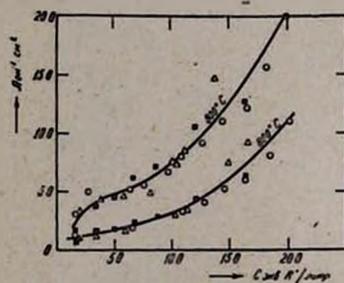


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности расплавленных щелочных боратов от концентрации щелочного иона: квадраты сплошные—для стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, кружки—для стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, треугольники—для стекла системы $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

ной электропроводности расплавов, что характерно для растворов электролитов с низким значением диэлектрической постоянной ра-

* При расчете эквивалентной электропроводности нами использованы литературные данные [19] по плотности расплавленных боратов.

створителя. Это увеличение с ростом концентрации щелочного иона при высоких концентрациях последнего, по-видимому, является результатом увеличения скорости передвижения электропроводящего иона и поэтому возможно, что часть щелочного иона перемещается по гротгусовскому механизму [20].

При рассмотрении связи между диаграммой равновесия и свойствами стеклообразных систем Евстропьевым и сотрудниками была использована энергия активации электропроводности [21]. На рисунке 4 приведены изменения коэффициента В уравнения (1) в зависимости от состава стекла

для трех исследованных систем. Из рисунка видно, что энергия активации электропроводности стекол остается постоянной до содержания щелочей 15—20 мол %, но выше этого предела она уменьшается, что говорит об изменении структуры расплавленных боратов при повышении концентрации щелочей. Причину такого изменения структуры расплава следует искать в пере-

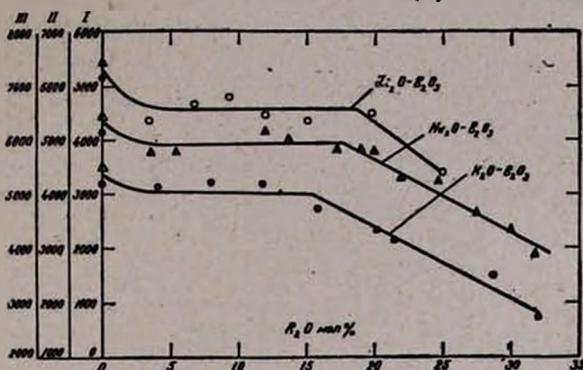


Рис. 4. Зависимость коэффициента В уравнения (1) от молярного содержания щелочного оксида для расплавленных щелочных боратов (I—для системы $Li_2O-B_2O_3$, II—для системы $Na_2O-B_2O_3$, III—для системы $K_2O-B_2O_3$).

мене координации бора от тройной в четвертную, которая приводит к ослаблению боро-кислородного каркаса и облегчает движение щелочного катиона. Интересно отметить, что изменение коэффициента В в уравнении (1) в зависимости от содержания Na_2O для расплавленных стекол системы $Na_2SiO_3-SiO_2$ показывает резкое изменение коэффициента В в области состава, отвечающей бисиликату натрия. На рисунке 5 видно изменение коэффициента В в зависимости от состава расплавленного стекла для системы $Na_2SiO_3-SiO_2$ по данным Евстропьева [8]. Такое изменение коэффициента В в области бисиликата $Na_2Si_2O_5$, по-видимому, является результатом возникновения новых комплексных кремне-кислородных ионов в связи с изменением соотношения атомов $\frac{O}{Si}$ [22].

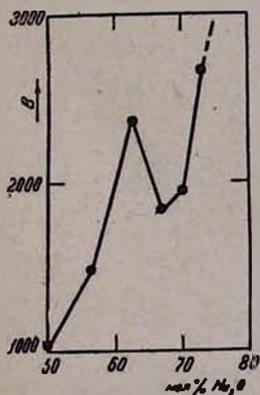


Рис. 5. Зависимость коэффициента В уравнения (1) от молярного содержания Na_2O для системы $Na_2O-SiO_2-SiO_2$ по данным Евстропьева [8].

Выводы

1. Произведено измерение удельного сопротивления 27 стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в температурном интервале $700-1000^\circ$.

2. Показано, что зависимость электропроводности стекол от температуры подчиняется уравнению

$$\lg x = A - \frac{B}{T}$$

и что с ростом концентрации щелочного иона растет эквивалентная электропроводность исследованных систем.

3. Установлено, что до 15—20 мол % содержания щелочного окисла коэффициент B остается почти постоянным, а при дальнейшем повышении его концентрации происходит уменьшение коэффициента B , что объяснено изменением координации бора от тройной в четвертную.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 28 II 1957

Կ. Ա. Կոստյանյան

ՀԱԼՎԱԾ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԲՈՐԱՏՆԵՐԻ ($\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ԵՎ
 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐ) ԷԼԵԿՏՐԱԶՈՐՊՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում բերված են $700-1000^\circ$ ջերմաստիճանային ինտերվալում $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ և $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ սիստեմների էլեկտրահաղորդականության չափման արդյունքները: Ստացված արդյունքների հիման վրա ցույց է տրված, որ՝

1. Ուսումնասիրված ալկալիների էլեկտրահաղորդականության կախումը ջերմաստիճանից արտահայտվում է

$$\lg x = A - \frac{B}{T}$$

հավասարմամբ, որտեղ A և B հաստատուն մեծություններ են, իսկ T —բացարձակ ջերմաստիճանն է:

2. Տեսակարար էլեկտրահաղորդականության լոգարիթմի իզոթերմները չեն արտահայտում արդ սիստեմների վիճակի դիագրամների որևէ առանձնահատկությունները:

Ալկալիական իոնի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ միասին մեծանում է ուսումնասիրված ալկալիների համարժեք էլեկտրահաղորդականությունը, որը բնորոշ է փոքր դիէլեկտրիկ հաստատուն ունեցող լուծիչների լուծույթների համար:

3. Յուլյց է տրված, որ բերված հավասարման B գործակիցը մինչև ակալիական օքսիդի 15—20 մոլային տոկոսանոց կոնցենտրացիան մնում է համարյա հաստատուն, իսկ ալինուհետե, ակալիական օքսիդի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ փոքրանում է, որը բացատրված է բորի կոորդինացիոն թիվը եռակից քառակիի փոխվելով:

ЛИТЕРАТУРА

1. P. L. Мюллер, ЖФХ 6, 616 (1935); ЖТФ 25, 236, 246 (1955).
2. E. Jencel, Z. allg. anorg. Chem. 216, 367 (1934); M. Wolarevitch, D. Tolstoi, J. Soc. Glass Techn. 18, 209 (1934); A. A. Леонтьева, ЖФХ 7, 3 (1936); J. Biscof, B. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 21, 287 (1938); R. Green, J. Am. Ceram. Soc. 25, 83 (1942); T. Abe, J. Am. Ceram. Soc. 35, 284 (1952). См. также P. H. Брескнер, К. С. Евстропьев, ЖПХ 29, 905, 1001 (1952); Стрoение стекла, Сб. АН СССР, Москва, 1955.
3. J. Kinumaki, K. Sasaki, Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ., Ser. „A“, 3, 258 (1951) [С. А. 47, 3664 (1953)].
4. I. Yamamoto, J. Soc. Glass Techn., 38, 141 A (1954); J. Ceram. Ass. Japan 60, 675 (1952).
5. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc. 36, 319 (1953).
6. В. И. Панасюк, Химический контроль производства стекла. Гизлегпром, Москва, 1952, И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендел, Количественный анализ. Госхимиздат, Москва, 1948.
7. К. А. Костянян, С. О. Налчаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 3 (1958); С. О. Налчаджян, К. А. Костянян, А. Ф. Мелик-Ахназаров, Стекло и керамика 3, 7, (1956).
8. К. С. Евстропьев, Физико-химические свойства тройной системы. Сб. под ред. И. В. Гребенщикова. АН СССР, Москва, 1949; К. А. Костянян, Диссертация, Ленинград, 1952.
9. С. А. Шукарев, P. Л. Мюллер, ЖФХ 1, 625 (1930).
10. Справочник химика, т. III, стр. 459, Москва—Ленинград, 1952.
11. W. Eitel, The Physical Chemistry of the Silicates. Chicago, 1954.
12. Г. Остроумов, ЖОХ 19, 407 (1949).
13. J. Bockris, J. Kitchener, A. Davies, Trans. Farad. Soc. 48, 536 (1952); О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, т. II, Москва, 1954.
14. А. А. Аппен, ЖПХ 26, 569 (1953).
15. К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР, с. физ. 4, 616 (1940); А. Н. Сканави, Физика диэлектриков. АН СССР, Москва—Ленинград, 1949.
16. Я. И. Френкваль, Кинетическая теория жидкостей. АН СССР, Москва, 1945; P. Л. Мюллер, ЖТФ 25, 236, 246, 1556, 1567, 1868 (1956); D. A. Stuart, O. Anderson, J. Am. Ceram. Soc. 36, 17 (1951).
17. Л. Р. Таккинг, Н. П. Щеголев, Ученые записки ЛГУ № 108, с. хим. н. 8, 17 (1949).
18. E. Seddon, E. Tippet, W. Turner J. Soc. Glass Techn. 26, 64 (1932).
19. L. Chartsis, W. Capps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc. 36 (2), 35 (1953); Химия и химическая технология 6, 68 (1954).
20. С. Глестон, Введение в электрохимию. ИЛ, Москва, 1951.
21. И. Г. Мельникова, К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, ЖФХ 25, 1318 (1951).
22. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, т. II, Москва, 1954; К. А. Костянян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 49 (1955).