

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.311+666.112.2

Некоторые вопросы теории электропроводности
 расплавленных стекол. II.

К. А. Костаян

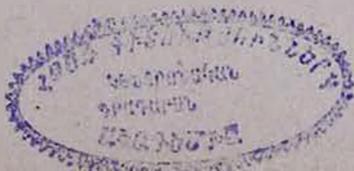
Рассматриваются результаты применения формулы Бокриса с сотрудниками, выведенной на базе теории абсолютных скоростей реакций, для электропроводности расплавленных стекол. Анализируются энергетические величины активационного процесса ΔH^{\ddagger} , ΔZ^{\ddagger} , ΔS^{\ddagger} в зависимости от состава и температуры.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что теория электропроводности стекол Мюллера [2] не является универсальной, не может быть полностью распространена на расплавленные стекла и не дает удовлетворительного объяснения ряду фактов, относящихся, главным образом, к учету величины предэкспоненциального множителя; интерпретация же уравнений электропроводности стекол на базе теории переходного состояния, данная Стюартом и Андерсоном [3], из-за неясности физического смысла участвующих в них постоянных не позволяет производить анализ этих формул по экспериментальным данным.

В настоящем сообщении приводятся результаты анализа другой формулы, выражающей зависимость электропроводности расплавленного стекла от температуры, также выведенной на основе переходного состояния Бокрисом и сотрудниками [4]. Вывод этой формулы приведен в одной из наших предыдущих работ, поэтому мы здесь не будем касаться этого вопроса. Формула Бокриса и сотрудников была применена для анализа экспериментальных данных электропроводности силикатных расплавов, однако ее можно применять для расплавленных стекол различного состава, в том числе и несиликатных, с униполярной проводимостью, когда в процессе проводимости участвует только один вид иона. Эта формула Бокриса имеет следующий вид:

$$\Lambda = 3,62 \times 10^{10} z d^2 \exp\left(-\frac{\Delta Z^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (1)$$

где z — валентность электропроводящего иона,



11-112

d — половина ширины потенциального барьера, равная $1,5\text{Å}^*$,
 ΔZ^+ — свободная энергия активации (изменение изобарно-изотермического потенциала), равная

$$\Delta Z^+ = \Delta H^+ - T\Delta S^+ . \quad (2)$$

Следует отметить, что выражение проводимости через эквивалентную электропроводность для стекол не имеет того физического смысла, который характерен для водных растворов. Эквивалентная электропроводность в водных растворах при бесконечном разбавлении определяется только подвижностью ионов, так как при этом имеет место полная диссоциация растворенного вещества на ионы. Эквивалентная электропроводность для расплавленных стекол (или силикатных расплавов) — это выражение для электропроводности стекол, содержащих одинаковое количество частиц, могущих проводить электрический ток. Однако, различные по составу стекла при содержании одинакового количества электропроводящих частиц могут отличаться как по степени диссоциации, так и по величине подвижности этих частиц. Это обстоятельство значительно усложняет и даже делает невозможным определение подвижности ионов или степени диссоциации, как это делается для водных растворов. Некоторые авторы допускают полную диссоциацию ионов в расплавленных силикатах и боратах, а рост эквивалентной электропроводности с концентрацией электропроводящего иона приписывается увеличению подвижности ионов. Например, Шартсис с сотрудниками [6] увеличение эквивалентной электропроводности с концентрацией щелочного иона целиком приписывают увеличению подвижности электропроводящего иона по механизму Гротгуса.

В таблице 1 приведены значения эквивалентной электропроводности при 1750°C , изменения энтропии (ΔS^+) и изобарно-изотермического потенциала (ΔZ^+), взятые из работы Бокриса и сотрудников [4].

В таблице приведены данные для более кислых составов, наиболее близких по структуре к стеклам. В этой таблице характерны следующие моменты: одновалентные катионы по значениям ΔZ^+ резко отличаются от двухвалентных — ΔZ^+ для первых значительно ниже; при этом ΔZ^+ для одновалентных катионов постоянен, а для двухвалентных катионов наблюдается некоторое увеличение его с ростом радиуса катиона. Кроме того, ΔS^+ для всех катионов в силикатных расплавах имеет отрицательное значение, указывающее на малове-

* Тетерин, Есин и Лепинских [5] заметили, что в работе Бокриса и сотр. [4] в расчетах d — половина ширины потенциального барьера принята не $1,5\text{Å}$, как указывают авторы, а 3Å , и, поэтому, свои данные они дают в двух вариантах: при $d = 3\text{Å}$ и $d = 1,5\text{Å}$. Необходимо иметь в виду, что величина d не постоянна и меняется с концентрацией электропроводящего иона, особенно сильно при его низких концентрациях; при высоких концентрациях электропроводящего иона d можно принять постоянной.

Таблица 1

Значения Λ , ΔS^+ , ΔZ^+ и ΔH^+ для некоторых бинарных силикатных расплавов при 1750°C

Катион	r_k (Å)	$\frac{\text{MeO}}{\text{SiO}_2}$	Λ_{1750} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	ΔS^+ кал/мол. °C	ΔZ^+ ккал/мол.	ΔH^+ ккал/мол.
Li ⁺	0,60	0,5	77,8	-6,5	24,2	11,6
Na ⁺	0,95	0,5	83,3	-6,0	24,0	12,0
K ⁺	1,33	0,5	71,8	-8,2	24,6	8,2
Mg ²⁺	0,65	0,5	6,5	-1,6	37,1	34,0
Mn ²⁺	0,80	0,5	18,2	-4,5	32,9	24,0
Ca ²⁺	0,99	0,5	11,4	-2,4	34,7	30,0
Sr ²⁺	1,13	0,5	7,7	-0,2	36,5	36,0
Ba ²⁺	1,35	0,5	6,4	-2,0	37,1	33,2
Co ²⁺ *		1,0	18,5	-10,8	33,5	9,9

* Данные по работе [5] при $d = 3\text{Å}$.

роятность переходного состояния, или $S_1 > S_2^+$, и поэтому $S_2^+ - S_1 = \Delta S^+ < 0$, где S_2^+ — энтропия переходного состояния, а S_1 — исходного. Как видно из таблицы 1, ΔS^+ для двухвалентных катионов меньше, чем для одновалентных, что, по мнению Бокриса и сотрудников, является следствием влияния степени ковалентности связи катиона с окружающими кислородными ионами. В работах [4,5] обсуждается также вопрос об изменении ΔS^+ в зависимости от концентрации электропроводящего иона в силикатных расплавах, однако применение формулы (1) для электропроводности расплавленных стеклообразных систем разного состава показывает, что к полученным значениям энтропии необходимо подходить с более общей точки зрения. В работе [7] было обращено внимание на то обстоятельство, что проводимость расплавленных щелочно-боратных стекол при одинаковой концентрации щелочного иона больше, чем проводимость щелочно-силикатных стекол, в то время как теплота активации (энергия активации) ΔH^+ для щелочно-силикатных стекол меньше, чем для боратных. Результаты такого сравнения приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, например, что для натрий-боратного стекла 4-Na при концентрации иона натрия 0,0126 мол./мл эквивалентная электропроводность при 1150°C равна $35,9 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при энергии активации $\Delta H^+ = 17,9$ ккал/мол., в то время как натрий-силикатное стекло (№ 6) с почти такой же концентрацией иона натрия обладает эквивалентной электропроводностью $16,65 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при энергии активации 9,95 ккал/мол. Применение формулы (1) дало возможность выявить причину вышеотмеченного противоречия. В таблице 2 приведены также значения Λ , ΔS^+ , ΔZ^+ и ΔH^+ для некоторых натрий-силикатных и натрий-боратных стекол, близких по концентрации щелочного иона [7].

Значения Λ , ΔS^+ , ΔZ^+ , ΔH^+ , A_{10} и P_9 для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол при 1150°C

№№ стекло	Na ₂ O вес. %	[Na ⁺] · 100 мол./мл	Λ ом ⁻¹ · см ²	ΔS^+ ккал./мол. °С	ΔZ^+ ккал./мол.	ΔH^+ ккал./мол.	A_{10}	P_9
натрий-силикатные								
4	26,50	1,90	26,50	-4,60	16,50	10,0	1,26	2,96
5	20,80	1,53	24,70	-4,40	16,60	9,0	0,94	2,74
6	17,00	1,24	16,65	-5,50	17,75	9,9	0,84	1,75
натрий-боратные								
1-Na	30,26	1,95	69,4	0,8	13,7	14,5	2,38	4,09
2-Na	25,20	1,61	46,0	1,4	14,8	16,5	2,38	4,17
4-Na	19,97	1,26	35,9	1,7	15,6	17,9	2,36	4,25

Из приведенных данных видно, что при одинаковой концентрации щелочного иона имеет место соответствие между эквивалентной электропроводностью и ΔZ^+ натрий-силикатных и натрий-боратных стекол. Например, сравнение данных для стекол 4 и 1-Na, в которых концентрация иона натрия практически одинакова, показывает, что для натрий-силикатного стекла (№ 4) сравнительно низкому значению эквивалентной электропроводности 26,5 ом⁻¹ · см² соответствует свободная энергия активации 16,5 ккал/мол., в то время как для натрий-боратного стекла 1-Na более высокому значению эквивалентной электропроводности 69,4 ом⁻¹ · см² соответствует свободная энергия активации 13,7 ккал/мол., то есть ниже, чем для стекла № 4. Отмеченное обстоятельство говорит о том, что электропроводность расплавленных стекол необходимо характеризовать не теплотой активации ΔH^+ и не энергетической величиной $\Psi_\phi = 2\Delta H^+$, а свободной энергией активации ΔZ^+ . Одновременно из данных таблицы 2 видно, что для натрий-боратных стекол характерны высокие значения A_{10} и P_9 по сравнению с таковыми для натрий-силикатных стекол, где A_{10} — постоянная в уравнении

$$\lg x = A_{10} - \frac{B}{T}, \quad (3)$$

а P_9 — фактор подвижности Мюллера, определяемый по соотношению

$$P_9 = A_{10} - \lg [M], \quad (4)$$

где $[M]$ — концентрация щелочного иона.

Нетрудно заметить, что высокие значения A_{10} и P_9 для натрий-боратных стекол являются следствием положительных значений ΔS^+ этих стекол. Одновременно, положительные значения ΔS^+ , как это видно из формулы (2), приводят к снижению ΔZ^+ , в то время как

отрицательные значения ΔS^+ приводят к увеличению ΔZ^+ , то есть при положительных значениях энтропии активации $\Delta H^+ > \Delta Z^+$, а при отрицательных, наоборот, $\Delta Z^+ > \Delta H^+$. Таким образом, снижение ΔZ^+ для натрий-боратных стекол происходит благодаря положительным значениям ΔS^+ . Аналогичный пример можно привести из химической кинетики, где скорость реакции также определяется изменением свободной энергии, а не теплотой реакции. Известно, что реакции денатурации протеинов, хотя и протекают при низких температурах с заметной скоростью, однако имеют большие теплоты активации (50—150) и характеризуются высокими значениями предэкспоненциального множителя. На базе теории переходного состояния было показано [8], что протекание этих реакций сопровождается значительным увеличением энтропии ($\Delta S^+ \gg 0$), что приводит к увеличению предэкспоненциального множителя. Одновременно, положительные значения ΔS^+ снижают свободную энергию активации реакции до 25 ккал/мол., что является нормальной величиной для энергии активации этих реакций. Данные таблицы 2 показывают, что для натрий-боратных стекол ΔS^+ имеет положительные значения. С этой точки зрения представляет большой интерес сопоставление значений ΔS^+ силикатных и боратных стекол.

В таблице 3 приведены значения Λ , ΔS^+ , ΔZ^+ и ΔH^+ для некоторых щелочных боратов и боратов двухвалентных металлов. Значения приведенных величин для щелочно-боратных стекол рассчитывались по нашим данным [9], а для боратов двухвалентных металлов — по данным Шартсиса и Шермера [10]. Необходимо отметить, что данные по удельной электропроводности двухвалентных боратов плохо подчиняются экспоненциальной зависимости: график $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ для этих расплавов большей частью выражается кривой.

Таблица 3

Значения Λ , ΔS^+ , ΔZ^+ , ΔH^+ и P_0 для боратных расплавов

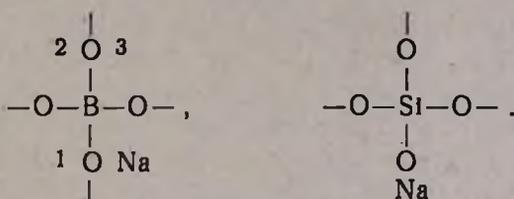
Расплав	RO мол. %	Λ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	ΔS^+ кал/мол. °C	ΔZ^+ ккал/мол.	ΔH^+ ккал/мол.	P_0
литий-боратный (1150°C)	12,0	23,05	1,70	17,8	19,25	4,28
	25,0	44,80	1,56	14,9	17,15	4,26
калий-боратный (1150°C)	19,8	27,5	0,76	16,3	17,40	4,11
	28,5	46,8	0,14	14,8	15,00	3,97
барий-боратный (1100°C)	32,1	6,14	15,94	19,88	41,75	7,35
стронций-боратный (1100°C)	33,8	5,67	16,93	20,07	43,32	7,60
кальций-боратный (1100°C)	31,2	4,09	12,18	20,97	37,70	6,51

Сравнение таблиц 1 и 3 показывает, что основная разница между значениями ΔS^+ для силикатных и боратных расплавов заключается

в его знаке: для силикатных расплавов ΔS^+ имеет отрицательное значение, а для боратных — положительное. Этим и обусловлено то обстоятельство, что для силикатных расплавов $\Delta Z^+ > \Delta H^+$, а для боратных $\Delta Z^+ < \Delta H^+$. Такое различие в знаках ΔS^+ было объяснено различной ролью модифицирующих окислов при введении их в боратную и силикатную структуры [7]. Как известно, в боратах кислород модифицирующего окисла способствует образованию связанных между собой борокислородных тетраэдров, когда происходит переход бора из тройной координации в четверную с образованием восьмиэлектронной конфигурации атома бора. В силикатах же введение модифицирующего окисла приводит к разрыву кремнекислородных тетраэдров. Вследствие этой разницы исходное положение электропроводящего иона в боросиликатных и в силикатных структурах будет иметь различное энергетическое значение, которое и проявляется в знаке ΔS^+ . Отметим, что положительное приращение энтропии активации вязкости силикатных расплавов $M_xO_y-SiO_2$ для невысоких концентраций M_xO_y Бокрис, Макензи и Китченер объясняют тем, что единицей текучести (flow unit) являются молекулы SiO_2 , а при вязком течении происходит разрыв связи $Si-O$. Поэтому энтропия активации вязкого течения S_0^+ больше, чем S_0 , и следовательно $\Delta S_0^+ < 0$ [11]. Если молекулярное строение боратов представлять, исходя из объяснения Бокриса и сотрудников, то, по-видимому, решающую роль в нахождении электропроводящего иона в исходном или активированном состоянии необходимо приписать вышеотмеченному действию модифицирующего окисла при введении его в боратную структуру.

Таким образом, значение ΔS^+ можно рассматривать как некоторый индикатор, указывающий на механизм передвижения электропроводящего иона: при положительных значениях ΔS^+ передвижение происходит по „боратному механизму“, а при отрицательных — по „силикатному“. Особенности механизмов этих передвижений в расплавах, по-видимому, связаны также с теми процессами, которые имеют место в структурах расплавленных боратов и силикатов. В расплавах боратов, благодаря переключению ковалентно увязанных борокислородных связей, имеет место переход кислорода от борокислородного тетраэдра к соседнему борокислородному треугольнику с образованием нового кислородного тетраэдра. Для наглядности можно пользоваться приведенной на рисунке 1 схемой. В этой схеме показано изменение энергетического состояния щелочного иона, находящегося в непосредственной близости к борокислородному тетраэдру; в свою очередь, тетраэдр BO_4 находится в соседстве с треугольником BO_3 . Окружение тетраэдра BO_4 зависит от концентрации модифицирующего окисла, а также от силы поля катиона-модификатора. Для объяснения ряда аномалий в боросиликатных стеклах Аббе предполагает существование в них групп BO_4 и BO_3 [12]. Как видно из рисунка 1, энергия диссоциации щелочного иона, связанного по-

лярным узлом (положение 1), равна ΔH_1^+ , а после переключения ковалентных борокислородных связей полярный узел перемещается к соседнему бору (положение II), в результате чего щелочной ион оказывается уже в неполярной среде — в диссоциированном состоянии, где энергия движения $\Delta H_2 \ll \Delta H_1^+$. „Выход“ электропроводящего иона в неполярную среду (диссоциация), благодаря переключению ковалентных связей, по-видимому, имеет место и в силикатных расплавах, однако следует учесть, что в последнем случае передвижение полярного узла не сопровождается изменением координации стеклообразующего иона. Электропроводящий ион (например Na^+) вблизи борокислородного и кремнекислородного тетраэдров можно представить следующим образом:



Здесь предполагается, что все атомы кислорода, окружающие атом бора, соединены с другими атомами бора, а натрий не связан с каким-нибудь из кислородов борокислородного тетраэдра. В кремнекислородном тетраэдре предполагается, что из показанных четырех кислородов три связаны с другими атомами кремния, а четвертый — с атомом натрия. Сравнение вышеприведенных схем показывает, что возможность нахождения иона натрия вокруг борокислородного тетраэдра большая (он может находиться в местах, отмеченных в плоской схеме цифрами 1, 2, 3), чем вокруг кремнекислородного тетраэдра. В последнем случае ион натрия может находиться только в одном положении. Такое отличие закрепленности иона-модификатора в боратах и силикатах, по-видимому, и является причиной возникновения различных значений в знаке энтропии — в боратах для переходного состояния имеются большие возможности (переходное состояние является как бы более вероятным), и следовательно $\Delta S^+ > 0$. С повышением концентрации ионов-модификаторов повышается также и концентрация борокислородных тетраэдров. Это приводит к тому, что последние оказываются в соседстве друг с другом. В таком случае число возможных мест для нахождения иона-модификатора вокруг борокислородного тетраэдра несколько меньше, что приводит к уменьшению абсолютного значения ΔS^+ . Этим и можно объяснить тенденцию к снижению ΔS^+ для щелочноборатных стекол с повышением концентрации щелочей (ср. табл. 2 и 3).

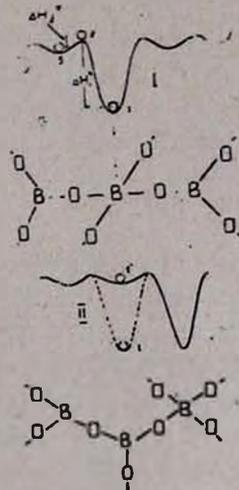


Рис. 1.

В соответствии с вышеизложенным интересны результаты, полученные при исследовании электропроводности натрий-боросиликатных стекол. На рисунке 2 представлен треугольник концентраций системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где темными кружками обозначены составы стекол, для которых ΔS^+ имеет отрицательные значения, а светлыми — положительные. Исходя из изложенного, можно предполагать, что в

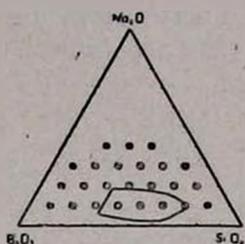


Рис. 2.

стеклах, для которых $\Delta S^+ > 0$, перенос электричества осуществляется по боратному механизму, то есть натрий-боратной частью, находящейся в виде отдельных микрообластей в кремнеземе, и, по-видимому, для этих составов бор с кремнием не образует общего борокремнекислородного каркаса. Интересно отметить, что составы пористых стекол (на рис. 2 заштрихованная часть) лежат в области составов, для которых $\Delta S^+ > 0$. Из рисунка 2 вытекает, что дифференциация натрий-бората и кремнезема в расплавленных боросиликатных стеклах охватывает большую область составов, чем это удастся выявить методами выщелачивания твердых стекол. Не исключена возможность изменения области дифференциации с температурой. В тех составах стекол, для которых $\Delta S^+ < 0$, по-видимому, имеет место образование общего боросиликатного каркаса, или, что более вероятно, образование щелочно-борных и щелочно-силикатных смешанных образований, где лимитирующей стадией при продвижении иона является его прохождение по кремнекислородным узлам.

Известно, что график $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ в широком температурном интервале — от твердого состояния до расплавленного — для стекол представляется плавно переходящими друг в друга прямыми, соответствующими твердому, высоковязкому (размягченному) и расплавленному состояниям [13]. Изменение направления прямой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ при переходе твердого стекла в высоковязкое Мюллер объяснил возникновением энтропийного члена [14]. С этой точки зрения большой интерес представляют результаты, полученные по приложению формул (1) и (2) для широкого температурного интервала. В таблице 4 приведены значения Δ , ΔS^+ , ΔH^+ , ΔZ^+ , а также P_0 для двух калий-силикатных стекол при температурах твердого, высоковязкого и расплавленного состояний [15].

Как видно из приведенных данных, значения P_0 для твердого и расплавленного состояний составляют 3—3,5, в то время как для высоковязкого P_0 достигают 7,2. Увеличение P_0 обусловлено положительным значением ΔS^+ , в противоположность твердому и расплавленному состояниям, для которых ΔS^+ имеет отрицательное значение. Примечательным является тот факт, что по всему температур-

ному интервалу ΔZ^+ остается практически постоянным. Изменение знака ΔS^+ для высоковязкого состояния связано с теми структурно-кинетическими превращениями, которые происходят в этом интервале температур. В высоковязком состоянии стекла основными превращениями, по-видимому, являются конформационные превращения, которые и вызывают изменение знака ΔS^+ при активации.

Таблица 4

Значения Λ , ΔS^+ , ΔZ^+ , ΔH^+ и P_3 для калий-силикатных стекол от 200 до 1300°C

t °C	K ₂ O вес. %	Λ ом ⁻¹ ·см ²	ΔH^+ ккал/мол.	ΔS^+ кал/мол. °C	ΔZ^+ ккал/мол.	P_3
200	37,0	$26,65 \cdot 10^{-5}$	14,00	-5,00	16,3	2,88
400	37,0	$23,38 \cdot 10^{-3}$	14,00	-4,90	17,2	2,89
500	37,0	$25,07 \cdot 10^{-2}$	22,30	7,96	16,1	5,69
600	37,0	1,30	22,30	7,95	15,3	5,70
1100	37,0	22,86	10,30	-4,30	16,2	3,00
1300	37,0	36,88	10,30	-4,33	17,1	3,01
200	18,0	$14,3 \cdot 10^{-6}$	18,1	-2,10	19,1	3,54
400	18,0	$44,43 \cdot 10^{-4}$	18,1	-2,00	19,5	3,53
600	18,0	$31,35 \cdot 10^{-2}$	26,50	9,90	18,85	6,13
700	18,0	1,35	26,50	9,95	17,8	6,13
1100	18,0	11,51	11,60	-4,75	18,12	2,90
1300	18,0	19,83	11,60	-4,74	19,05	2,91

Ереванский научно-исследовательский институт химии
Министерства химической промышленности СССР

Поступило 23 IV 1965

ՀԱԼՎԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՎԱԿՈՆԴՈՒԿԱԿՆՈՒԹՅԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՑԵՐ: II.

Կ. Ս. Կոստանյան

Ա մ փ ն փ ո լ մ

Օգտագործելով Բոկրիսի և աշխատակիցների՝ անցման վիճակի տեսութիւն հիման վրա արտածած բանաձևը (1), ցույց է տրված, որ բորատային հալույթների համար ΔS^+ -ը դրական է, իսկ սիլիկատայինների համար՝ բացասական: Հենվելով բորատային և սիլիկատային ապակիների կառուցվածքի վերաբերյալ ժամանակակից պատկերացումների վրա, տրված է այդ երևույթի բացատրությունը: Փորձ է արված այդ բանաձևն օգտագործել ավելի լայն ջերմաստիճանային ինտերվալում ապակիների կարծր, բարձրամածուցիկ և հալ-

ված վիճակների համար: Այդ դեպքում սիլիկատային ապակիների համար ΔS^\ddagger -ի բացասական արժեքներ ստացվում են կարծր և հալված վիճակների համապատասխան ջերմաստիճաններում, իսկ բարձրածուցիկ վիճակի համապատասխան ջերմաստիճաններում՝ ΔS^\ddagger -ը դրական է:

ΔS^\ddagger -ի դրական արժեքները բարձրածուցիկ վիճակին համապատասխան ջերմաստիճաններում պայմանավորված են այն պրոցեսներով, որոնք տեղի ունեն ապակու բարձրածուցիկ վիճակում: Այդ պրոցեսներից առաջնակարգ դեր են խաղում կոնֆորմացիոն փոխարկումները, որոնք և ΔS^\ddagger -ի դրական արժեքների պատճառ են հանդիսանում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 471 (1966).
2. Р. Л. Мюллер, ФТТ, 2, 1333 (1960); Р. Л. Мюллер, Сборник „Стеклообразное состояние“, АН СССР, Москва—Ленинград, 1960.
3. D. A. Stuart, O. L. Anderson, J. Am. Ceram. Soc., 36, 27 (1953).
4. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. M. Tomlinson, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
5. Г. А. Тетерин, О. А. Есин, Б. М. Лепинских, Тр. ин-та металлургии Уральского филиала АН СССР, 1958, вып. 4, стр. 145.
6. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc., 36, 319 (1953).
7. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 3 (1963).
8. С. Глестон, К. Лейдлер, К. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, Москва, 1948.
9. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 65 (1958).
10. L. Shartsis, H. F. Shermer, J. Am. Ceram. Soc., 37, 544 (1954).
11. J. O'M. Bockris, J. D. Mackenzie, J. A. Kitchener, Trans. Faraday Soc., 51, 1734 (1955).
12. T. Abbe, J. Am. Ceram. Soc., 35, 284 (1952).
13. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 161 (1957).
14. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 276 (1955).
15. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнյан, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).