

11/62

Esin, O.:

EIN TRANSPORTMECHANISMUS VON SAUERSTOFFIONEN IN GESCHMOLZENEN SILIKATEN

Aus den von Wejnarth [1] gewonnenen Werten geht hervor, daß die spezifische elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Eisenorthosilikat Fe_2SiO_4 ($\alpha = 4,49$ bei 1350°C) nicht nur nicht niedriger, sondern eher höher als bei einer ganzen Reihe typischer geschmolzener Elektrolyte ist [2], die einfach und zweifach geladene Ionen enthalten (beispielsweise ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit von NaCl $3,82$ (950°C), von KCl $2,38$ (900°C), von Na_2WO_4 $2,25$ (1361°C), von Na_2SO_4 $2,77$ (1100°C), von BaCl_2 $2,31$ (1100°C) usw.). Seine Viskosität (η) ist jedoch nach den Messungen von Kozakevič, Lejba und Konar' [3] ($0,6$ Poise bei 1350°C) um ein Vielfaches größer als bei den letztgenannten ($\text{NaCl} - 0,008$ (950°C), $\text{KCl} - 0,009$ (900°C), $\text{PbCl}_2 - 0,0296$ (608°C) usw.).

Geht man von der Röntgenstrukturuntersuchung der kristallinen Orthosilikate aus [4], könnte man annehmen, daß in geschmolzenem Fayalit nur Fe^{2+} - und SiO_4^{4-} -Ionen vorhanden sind. Mit ihrer bedeutenden elektrostatischen Wechselwirkungsenergie, die durch die großen Ladungen verursacht wird, könnte man die hohe Viskosität der Schmelze erklären. Die große Bindungsenergie zwischen den Ionen würde aber auch eine überaus geringe elektrische Leitfähigkeit bedingen, was im Widerspruch zum Versuch steht.

Die Existenz eines geschmolzenen Elektrolyts mit großen α und η ist eine interessante Tatsache, die Aufmerksamkeit verdient. Um das Fehlen der einfachen umgekehrten Proportionalität zwischen α und η zu erklären, wird gewöhnlich angenommen, daß ersteres durch beweglichere und letzteres durch weniger bewegliche Ionen bestimmt wird [5]. Wenn die Aktivierungsenergie für die ersten Ionen der Schmelze E_1 und für die zweiten E_2 ist und $E_1 < E_2$, dann ist

, (2)

woraus folgt:

. (3)

Der Versuch bestätigt eine solche Erklärung für geschmolzene Salze von Elektrolyten [6] und für einige Silikate [7]. Für flüssigen Fayalit ist die Situation anders. Man braucht eine Erklärung dafür, warum seine elektrische Leitfähigkeit erheblich größer ist, als man dies - von den Größen für die Viskosität ausgehend - erwarten würde.

Bedauerlicherweise ist es nicht gelungen, Werte für die elektrische Leitfähigkeit und die Viskosität der geschmolzenen Orthosilikate anderer Metalle in der Literatur ausfindig zu machen. In der zitierten Arbeit von Wejnarth wird jedoch gezeigt, daß die Substitution eines Teils von FeO durch CaO α verringert, während bei der Substitution durch MnO α vergrößert wird. In den Tabellen 1 und 2 sind einige seiner Werte aufgeführt.

Es muß betont werden, daß diese Gesetzmäßigkeiten für flüssige Ortho- und Metasilikate (sowie für die dazwischenliegenden Verhältnisse von MeO zu SiO₂) gelten und bei Temperaturen von 1350, 1500 und 2000 °C festgestellt wurden. Man kann daher nicht behaupten - ausgehend von dem deutlichen Absinken von α bei Substitution eines Teils von FeO durch CaO - daß Kalziumorthosilikat in der Schmelze in Form von elektrolytisch(en) nichtdissoziierten Komplexen, beispielsweise von einzelnen Molekülen, vorkommt. Eine nicht weniger starke Reduzierung von α gibt es auch bei Metasilikaten. Die Messungen von Martin und Derge [8] jedoch zeigen, daß flüssiges CaSiO₃ eine genügend hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt. Dasselbe trifft wahrscheinlich auch auf Ca₂SiO₄ zu, um so mehr als sein Kristallgitter analog zu Fe₂SiO₄ ist.

Die starke Verminderung von α des geschmolzenen Fayalits (nach den Werten in Tabelle 1 um mehr als das 7fache) bei zunehmender

Substitution von FeO durch CaO wird - wie das aus den Meßergebnissen von Kozakevič, Lejba und Komar' [3] ersichtlich ist - begleitet von einer relativ geringen Erhöhung der Viskosität (ungefähr um das 2fache). Ein kleiner Auszug aus dem Zahlenmaterial letzterer * , der den Bereich der Zusammensetzungen von Wejnarth umfaßt, ist in Tabelle 3 angeführt.

Eine rein elektrostatische Erklärung für diese Gesetzmäßigkeit - wenn man wie früher annimmt, daß flüssige Orthosilikate Me^{2+} - und SiO_4^{4-} - Ionen enthalten - stößt ebenfalls auf Schwierigkeiten. Tatsächlich verringern ein etwas größerer Radius und eine geringere Polarisierbarkeit eines Kalziumions im Vergleich zu einem Eisenion die Wechselwirkungsenergie von Ca^{2+} mit den Anionen der Schmelze. Das wiederum muß eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und eine Verminderung der Viskosität hervorrufen, d.h. Erscheinungen, die den beim Versuch zu beobachtenden entgegengesetzt sind.

Wenn man die Richtigkeit der Durchführung der Versuche nicht anzweifelt, so muß man den Grund für die erwähnten Besonderheiten in dem unterschiedlichen Charakter der elektrolytischen Dissoziation der genannten Orthosilikate suchen. Im Gegensatz zu Fayalit hat Ca_2SiO_4 nicht ein flaches, sondern ein "spitzes" Maximum der Liquiduskurve des Schmelzdiagramms. Thermodynamisch beweist das Vorhandensein eines flachen Maximums bekanntlich [9] die teilweise Dissoziation der Verbindung in die sie bildende Bestandteile. Folglich muß das für festes Orthosilikat charakteristische SiO_4^{4-} -Ion im Fall von geschmolzenem Fayalit teilweise in Sauerstoff-Ionen und die komplizierteren Kieselsäureanionen zerfallen.

Mit anderen Worten; man kann nicht annehmen, daß geschmolzenes Eisen-Orthosilikat allein aus Fe^{2+} - und SiO_4^{4-} -Ionen besteht, d.h. gänzlich nach dem Schema

I.

* Obwohl Wejnarth behauptet, daß es ihm gelungen sei, Schmelzen herzustellen, die kein dreiwertiges Eisen enthalten, Kozakevič und Mitarbeiter aber dagegen das Vorhandensein von dreiwertigem Eisen bestätigten, kann dies nicht den wesentlichen Gehalt der weiteren Folgerungen verändern.

zerfällt.

Man muß annehmen, daß FeO, das ein Ionengitter besitzt (von dessen Besonderheiten - das Vorhandensein von Fe^{3+} - in [10] die Rede ist), gänzlich in der Schmelze zerfällt:

II.

Das Sauerstoffanion verbindet sich jedoch nur teilweise mit den komplizierten SiO_2 -Komplexen, zerstört sie nicht gänzlich bis zu den einfachen SiO_4^{4-} -Ionen und liefert eine Reihe beweglicher Gleichgewichte, zum Beispiel

III.

und andere mit erheblich komplizierteren Zusammensetzungen. Demgegenüber existieren in geschmolzenem Kalzium-Orthosilikat hauptsächlich Ca^{2+} - und SiO_4^{4-} -Ionen. Die Dissoziation letzterer in O^{2-} -Ionen und komplizierte Komplexe findet - wenn überhaupt - in bedeutend geringerem Maße als bei Fayalit statt. Folglich kann man in der ersten Annäherung die Existenz von O^{2-} -Ionen und komplizierter Anionen in flüssigem Ca_2SiO_4 (im Vergleich zu Fe_2SiO_4) vernachlässigen und Ca_2SiO_4 als Gesamtheit von Ca^{2+} - und SiO_4^{4-} -Ionen betrachten.

Dann werden die Viskosität und die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Ca_2SiO_4 allein von der Wechselwirkungsenergie der Ca^{2+} - und SiO_4^{4-} -Ionen bestimmt werden. Da letztere hinreichend groß ist (mehrfach geladene und nicht allzu große Ionen), wird κ vergleichsweise klein sein und auf jeden Fall seiner hohen Viskosität mehr entsprechen. Das "Fayalit-Paradoxon" - eine Schmelze mit großem η und erheblichem κ - löst sich durch Einführung von CaO anstelle von FeO: die Flüssigkeit bekommt eine etwas größere Viskosität und eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit (E_1 und E_2 streben nach einer Annäherung).

Die erhebliche Viskosität des geschmolzenen Fayalits ist bedingt durch das Vorhandensein unzerstörter großer Anionenkomplexe, für deren Verschiebung eine große Aktivierungsenergie erforderlich ist.

Darüber hinaus fördern die ständig stattfindenden "Reaktionen" des Umschlagens der einen Aggregate in die anderen ebenfalls eine große Bindung der Flüssigkeitsschichten untereinander und erhöhen ihre Viskosität. Als einfachster Typ eines solchen Umschlagens kann beispielsweise die folgende Reaktion dienen:

. IV.

Schließlich hat auch die elektrostatische Wechselwirkung der Eisenkationen mit Anionen, deren Verhältnis von Ladung zum "Radius" groß genug ist, z.B. mit SiO_4^{4-} eine nicht geringe Bedeutung für die Größe der Viskosität.

Die relativ geringe Zunahme der Viskosität bei Substitution eines Teils von FeO durch CaO wird dadurch hervorgerufen, daß sie bei Ca_2SiO_4 hauptsächlich durch die Wechselwirkung der Ca^{2+} - und SiO_4^{4-} -Ionen bedingt ist, während sie bei Fe_2SiO_4 durch das Vorhandensein komplizierter Komplexe, ihre wechselweisen Übergänge und der elektrostatischen Bindung der Kationen mit den Anionen bestimmt war. Diese Wechselwirkung kann folglich - wie die Messungen zeigen (Tabelle 3) - sogar zu größeren Werten von η führen als die Existenz bestimmter Formen komplizierter komplexer Anionen in einer bestimmten Konzentration. Hier gibt es keinen Widerspruch mit den kleinen Größen der Viskosität einfach geladener geschmolzener Elektrolyte (NaCl, KCl usw.). Die Energie des Ionengitters von Ca_2SiO_4 ist ungefähr zehnmal größer als bei NaCl.

Eine - ungefähr dem proportionale - Erhöhung von E_2 muß die Viskosität stark vergrößern. Dies widerspricht auch nicht dem Anwachsen von η beim Übergang von Orthosilikaten zu Metasilikaten. Im letztgenannten Fall nehmen die Konzentration und Kompliziertheit der komplexen Anionen stark zu.

Was die unnatürlich hohe elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Fayalit betrifft, so muß man den Grund hierfür offensichtlich in der hohen Beweglichkeit der einfachsten Ionen: Fe^{2+} und O^{2-} suchen.

Die Vergrößerung der Beweglichkeit der Erstgenannten ist dadurch

bedingt, daß bei den komplizierten Kieselsäureanionen das Verhältnis von Ladung zum "Radius" kleiner ist als bei SiO_4^{4-} . Mit anderen Worten: infolge der strukturellen Besonderheiten der komplizierten Anionen wird Fe^{2+} bei seiner Bewegung seltener als Ca^{2+} auf Punkte des Felds mit einem hohen Potential treffen und folglich durchschnittlich weniger ihrer Anziehungskraft unterliegen.

Die größere Beweglichkeit von O^{2-} im Vergleich zu SiO_4^{4-} ist durch seine geringeren Abmessungen bedingt. Bekanntlich besitzen Ionen mit geringeren Abmessungen sogar bei dem gleichen Verhältnis von Ladung zum Radius eine größere Beweglichkeit. Eine Verminderung der Nicht-Coulomb-Kräfte der Abstoßung verringert in diesem Fall die Aktivierungsenergie.

Die durch diese Gründe hervorgerufene Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit wird jedoch kaum so groß werden, daß sie dem beim Versuch zu beobachtenden deutlichen Unterschied von α (ungefähr um das 10fache) bei Fe_2SiO_4 und Ca_2SiO_4 entspricht. Die Erhöhung des Gehalts an leicht beweglichen O^{2-} -Ionen ist in bestimmtem Maße hier durch die Vergrößerung der Konzentration wenig beweglicher großer komplexer Anionen kompensiert. Das Vorhandensein einer genügend großen Anzahl SiO_4^{4-} -Ionen sowie die Existenz von O^{2-} -Ionen, die starke elektrische, auf Fe^{2+} einwirkende Felder besitzen, fördern ebenfalls nicht eine hohe elektrische Leitfähigkeit von Fayalit.

Für eine grobe Abschätzung des Dissoziationsgrads von Fe_2SiO_4 wurde eine besonders einfache Gleichung benutzt, die den Krümmungshalbmesser der Liquiduslinie mit der Dissoziationskonstante der Verbindung vereinigt. Nach Mlodzeevskij [11] hat sie für den Fall einer binären Verbindung AB, die keine festen Lösungen mit den Komponenten A und B bildet, folgendes Aussehen:

, (4)

- wobei ρ - der Krümmungsradius des Maximums der Liquiduslinie ist;
 ΔH - die molare Schmelzwärme der Verbindung;
R - die Gaskonstante;

- T - die Temperatur des Maximums;
k - die Dissoziationskonstante der Verbindung bei dieser Temperatur.

Die Gleichung ist ohne Ausnahme nur für ideale Lösungen gültig.

Sie wurde vorher für die Verbindungen vom Typ A_2B umgeformt. Als Ausgangswerte dienten Punkte in der Nähe des Maximums im Diagramm von Bowen und Schairer [12], während die Schmelzwärme nach der von Vol'skij [13] angeführten Zahl berechnet wurde. Es zeigte sich, daß der Dissoziationsgrad von Fayalit bei 1205°C ungefähr 10% beträgt.

Aber auch wenn man annimmt, daß der Dissoziationsgrad von Fayalit 100 % beträgt und darüber hinaus Fe_2SiO_4 in bezug auf den Transport der Elektrizität als reines geschmolzenes FeO betrachtet (d.h. als Gesamtheit von Fe^{2+} - und O^{2-} - Ionen allein), dann ist trotzdem zweifelhaft, ob man um den Preis solcher Übertreibungen seine hohe elektrische Leitfähigkeit erklären könnte. Laut Kozakevič, Lejba und Komar' [3] beträgt die Viskosität einer Schmelze, die 91 % FeO und 9 % SiO_2 enthält, bei 1350°C 0,3 Poise, d.h. nur halb so viel wie η bei Fe_2SiO_4 (0,6 Poise). Folgt man diesem Weg, dann könnte man die Vergrößerung von χ bei Fe_2SiO_4 im Vergleich zu Ca_2SiO_4 um das 2,3fache erklären, nicht aber um das 7 - 10fache.

Diese Ausführungen lassen die Vermutung zu, daß die große elektrische Leitfähigkeit von Fayalit durch einen besonderen Transportmechanismus der Sauerstoffionen in Schmelzen dieser Art bedingt ist. Das Wesentliche daran ist, daß beim Stoß eines Sauerstoffions und seiner Einführung in ein Ende der langen Kette der Tetraeder eines komplexen Anions sich an ihrem anderen Ende ein neues O^{2-} -Ion abspaltet. Es setzt die Bewegung des ersten fort, nachdem es den üblichen Weg des Transports einer elektrischen Ladung in Elektrolyten stark verkürzt hat. Die Möglichkeit eines solchen Transports ist durch das Vorhandensein einer ausreichenden O^{2-} -Konzentration und komplizierter komplexer Anionen in der Schmelze sowie durch die beweglichen Gleichgewichte zwischen ihnen (Schema III) gesichert. Letztere ermöglichen es den Komplexen sowohl O^{2-} zu absorbieren als auch O^{2-} abzuspalten. Wenn das Verhältnis O zu Si stark über 4 hinausgeht, sind die Gleichgewichte III nach rechts verschoben, die

Konzentration der Komplexe ist gering und die Durchführung eines solchen Mechanismus ist erschwert. Das gleiche kann passieren, wenn das Verhältnis O zu Si bedeutend geringer als 4 und die Konzentration von O^{2-} sehr gering ist.

Somit wird das Auftreten dieses Transportmechanismus von O^{2-} besonders durch einen Bereich von Zusammensetzungen, der dem Orthosilikat nahe ist, und einen genügend großen Dissoziationsgrad des letzteren (genauer: des SiO_4^{4-} -Ions) begünstigt. Wenn man die Dissoziation nach dem Krümmungsradius des Maximums der Liquiduskurve beurteilt, erfüllen Magnesium-, Kalzium-, Strontium- und offensichtlich Bariumorthosilikat nicht die letztgenannte Forderung.

Demgegenüber muß man für geschmolzene Eisen-, Zink- und Manganorthosilikate hohe α erwarten. Als bekannte Bestätigung für das Dargelegte kann die von Wejnarth festgestellte Vergrößerung von α bei Substitution eines Teils der Fe^{2+} - Ionen durch Mn^{2+} -Ionen in Eisen-Kalziumsilikaten dienen.

Nach den Angaben von Hellbrügge und Endell [14] muß sie von einem Anwachsen der Viskosität begleitet sein. Folglich verstärkt Mn^{2+} im Gegensatz zu Ca^{2+} den "Fayalit-Effekt": Die Schmelze erhöht ihre α und η noch mehr. Dies läßt sich erklären mit der großen Dissoziation von SiO_4^{4-} in Manganorthosilikat. Letzteres schmilzt inkongruent, während Fayalit ein deutlich ausgeprägtes, jedoch flaches Maximum hat. Daher ist in geschmolzenem Mn_2SiO_4 die Konzentration von O^{2-} und von komplizierten Komplexen größer als in Fe_2SiO_4 . Nach dem Gesagten führt dies zu einem Anwachsen von α und η .

Der Übergang von geschmolzenen Orthosilikaten zu Metasilikaten ist bekanntlich durch eine Verringerung von α und eine Vergrößerung von η begleitet. Für Eisensilikate ist eine derartige Gesetzmäßigkeit insbesondere aus den Tabellen 4 [1] und 5 [3] ersichtlich.

Dies hat seine Ursache nicht nur in der Verringerung der Kationenkonzentration und Vergrößerung des Gehalts und der Kompliziertheit der Komplexe, sondern insbesondere im Absinken der Sauerstoff-Ionenkonzentration. Tatsächlich senkt eine geringere Größe des Verhältnis-

ses MeO zu SiO_2 bei Metasilikaten die Gesamtmenge der in die Schmelze eingebrachten Sauerstoffionen. Aufgrund dessen erfolgt die Auflösung der SiO_2 -Komplexe nicht so intensiv wie bei der Bildung von Orthosilikaten. Die Gleichgewichte III werden zu größeren Anionen verschoben, z.B.

. (5)

Bei Kalziummetasilikat sind - dank der größeren Festigkeit der Kieselsäureanionen (vgl. die Maxima der Liquiduskurven) - die Werte der Konstanten k_1 , k_2 usw. größer als bei FeSiO_3 . Daher ist die O^{2-} - Ionenkonzentration hier geringer, der Gehalt einfacherer Komplexe größer als in geschmolzenem Eisen-Metasilikat. Die Abnahme der O^{2-} -Ionenkonzentration, die fähig sind, sich durch einen besonderen Mechanismus zu bewegen, sowie die engere Bindung der Kationen mit weniger komplizierten Komplexen bedingen eine Verminderung von \mathcal{R} bei Substitution der Fe^{2+} -Ionen in FeSiO_3 durch Ca^{2+} -Ionen.

Die umgekehrten Verhältnisse bei Einführung von Manganionen werden dadurch hervorgerufen, daß sich die Größen der Konstanten k_1 , k_2 usw. beim Vorhandensein von Mn^{2+} verringern (vgl. Liquiduslinien der entsprechenden Schmelzdiagramme).

So sehen die qualitativen Erklärungen, die man für die von Wejnarth gefundenen Gesetzmäßigkeiten geben kann aus, will man nicht zu künstlichen Hypothesen über die Existenz elektrolytisch nicht-dissoziierter Moleküle in geschmolzenen Silikaten Zuflucht nehmen.

Es ist zweckmäßig im Zusammenhang mit dem oben Gesagten auf folgenden Umstand hinzuweisen: Die Verteilung des Schwefels zwischen Metall und Schlacke war in der Arbeit von Samarin, Svarcman und Temkin [15] nach der Theorie vollständiger Ionenlösungen [16], die von letzterem entwickelt wurde, analysiert worden. Diese Verteilung weist bedeutende Abweichungen von der Theorie sogar bei verhältnismäßig kleinen (über 10 %) Mengen Kieselsäure (Kieselerde) auf [17]. Dies ist ganz natürlich, da das SiO_4^{4-} -Ion hier eine besondere Rolle spielen muß. Man darf es nicht im gleichen Maß für ein äquivalentes Anion von O^{2-} und S^{2-} halten, wie letztere einander gleichwer-

tig sind.

Es geht nicht nur darum, daß (trotz des ungefähr gleichen Verhältnisses von Ladung zum Radius aller drei Anionen) SiO_4^{4-} einen etwa doppelt so großen Durchmesser hat, was die Zahl der möglichen Nachbarn des Kations bei Substitution der O^{2-} - oder S^{2-} -Ionen verringert. Wesentlicher ist sein unterschiedliches Verhalten gegenüber den Kationen, insbesondere gegenüber Ca^{2+} und Fe^{2+} . Im ersten Fall verformt es sich relativ wenig; im zweiten Fall aber ist die Verformung so stark, daß sie zu einer Abspaltung von O^{2-} führen kann. Der Rest SiO_3^{2-} bildet erneut SiO_4^{4-} (die Konzentration von O^{2-} in der Schmelze ist erheblich, da es stark basische Schlacke ist). Die stabilere Existenz von SiO_4^{4-} ist durch die Nachbarschaft nicht mit dem Fe^{2+} , sondern mit dem Ca^{2+} -Kation gewährleistet.

Somit findet eine eigenartige teilweise Verdrängung des SiO_4^{4-} von den Eisenkationen zu den Kalziumkationen statt. Möglicherweise läßt sich damit die größere Konstanz der Verteilungskonstanten erklären, die Chejman [17], der von der Existenz vollständig nichtdissoziierter Moleküle von Ca_2SiO_4 in der Schmelze ausging, gefunden hat.

Schlußfolgerungen

1. Eine Analyse des Versuchsmaterials zeigt, daß flüssige Eisen- und Mangan-Orthosilikate im Gegensatz zu Ca_2SiO_4 eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit besitzen müssen, die nicht ihrer großen Viskosität entspricht.

2. Auf der Grundlage der Werte einer Röntgenstrukturuntersuchung und von Schmelzdiagrammen wird gezeigt, daß dieser Effekt durch den unterschiedlichen Dissoziationsgrad des SiO_4^{4-} -Ions in O^{2-} und komplizierte Kieselsäureanionen sowie einen besonderen Transportmechanismus von O^{2-} hervorgerufen wird, der in gewissem Maße der Bewegung von H_3O^+ und OH^- in wäßrigen Lösungen analog ist.

3. Das Dargelegte erlaubt die Vermutung, daß in stark basischen Schlacken, die Eisen-, Kalzium-, Sauerstoff- und SiO_4^{4-} -Ionen enthalten, letztere teilweise verdrängt werden, indem sie von Eisenkationen zu Kalziumkationen übergehen. Vermutlich wird durch diesen Umstand die Inkonzanz der nach der Theorie vollkommener Ionenlösungen berechneten Verteilungskonstanten des Schwefels zwischen Metall und Schlacke verursacht.

Kirov-Industrieinstitut Ural
Sverdlovsk

Eingegangen am
16.9.1946

Anmerkung des Übersetzers:

Bei den Termini in < > handelt es sich um die wörtliche Übersetzung.

Erläuterungen der Tabellen

Tabelle 1

Die Änderung von α der Silikate bei Substitution eines Teils von FeO durch CaO bei 1350 °C

Zusammensetzung der Schmelze		spezifische elektrische Leitfähigkeit
Gew. Teil FeO	Gew. Teil CaO	

O r t h o s i l i k a t e

M e t a s i l i k a t e

Tabelle 2

Die Änderung von α der Silikate bei Substitution eines Teils von FeO durch MnO bei 1350 °C

Zusammensetzung der Schmelze				spezifisch elektrisch Leitfähigkeit
Gew. Tl. FeO	Gew. Tl. CaO	Gew. Tl. MnO	Gew. Tl. SiO ₂	

O r t h o s i l i k a t e

M e t a s i l i k a t e

Tabelle 3

Der Einfluß der Substitution eines Teils von FeO durch CaO auf die Viskosität von Orthosilikaten bei 1350 °C

Zusammensetzung der Schmelze			Viskosität in Poise
% SiO ₂	% FeO	% CaO	

Tabelle 4

Die elektrische Leitfähigkeit des Systems FeO - SiO₂

Zusammensetzung der Schmelze		spezifische elektrische Leitfähigkeit		
Gew.Tl. FeO	Gew.Tl. SiO ₂	1350 °C	1500 °C	2000 °C

Tabelle 5

Die Viskosität des Systems FeO - SiO₂

Zusammensetzung der Schmelze		Viskosität in Poise	
% SiO ₂	% FeO	1350 °C	1450 °C

Stuttgart, den 18.2.1970

i.A.

Monika Wagenknecht

(Monika Wagenknecht)
Dipl.-Übersetzerin

Literatur

- 1 Wejnarth Trans. Am. Electrochem. Soc. 65 (1934) 117, 66 (1934) 329
- 2 Antipin, N. Elektrochimija rasplavlennych solej, č. 1, 1937
u.a.
- 3 Kozakevič, N., Žurn. fiz. chim. 13 (1939) 248
Lejba, S.,
Komar', E.
- 4 Breg, V. Struktura silikatov, ONTI, 1934
- 5 Frenkel', Ja. Acta physicochimica URSS 6 (1937) 339
- 6 Neyman, E., Nature (London) 156 (1945) 479
Bloom, H.
- 7 Evstron'ev, K. Izv. AN SSSR, ser. fiz. No 3 (1937) 358; Babcock, C.,
J. Am. Cer. Soc. 17 (1934) 329; Taylor, N., J. Am. Cer. Soc.
22 (1939) 1
- 8 Martin, A., Am. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ. No 1569, 1943
Derge, G.
- 9 Guggejgejm Sovremennaja termodinamika, str. 78, 1941
- 10 Archarov, V., Žurn. techn. fiz. 14 (1944) 3
Graevskij, K.
- 11 Mlodzeevskij, A. Izv. sektora fiz.-chim. analiza 16 (1943) No 1, S. 13
- 12 Bowen, N., Am. Journ. Sci. 5 (1932) 24, S. 117
Schairer, I.
- 13 Vol'skij, A. Teorija metallurgičeskich processov, č. 1, 1935
- 14 Hellbrügge, Archiv Eisenhüttenwesen 14 (1941) 307
Endell
- 15 Samarin, A. Žurn. fiz. chim. 20 (1946) 111
Švaroman, L.
Temkin, M.
- 16 Temkin, M. Žurn. fiz. chim. 20 (1946) 405
- 17 Kožeurov, N. Neopublikovannye rasčety; Chejman, A.S. (rukopis')

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТАХ

О. Есин

Из данных, полученных Вайнартом [1], видно, что удельная электропроводность жидкого ортосиликата железа Fe_2SiO_4 ($\kappa = 4,49$ при 1350°C) не только не ниже, а скорее выше, чем у ряда типичных расплавленных электролитов [2], содержащих одно- и двухзарядные ионы (например, удельная электропроводность NaCl 3,82 (950°C), KCl 2,38 (900°C), Na_2WO_4 2,25 (1361°C), Na_2SO_4 2,77 (1100°C), BaCl_2 2,31 (1100°C) и т. д.). Однако, вязкость (η) его по измерениям Казакевича, Лейба и Комарь [3] (0,6 пуаза при 1350°C) во много раз больше, чем у последних (NaCl 0,008 (950°C), KCl 0,009 (900°C), PbCl_2 0,0296 (608°C) и т. д.).

Исходя из рентгеноструктурного анализа кристаллических ортосиликатов [4], можно было бы допустить, что в расплавленном файялите присутствуют только ионы Fe^{2+} и SiO_4^{4-} . Значительной энергией их электростатического взаимодействия, вызванной большими зарядами, можно было бы объяснить высокую вязкость расплава. Но большая энергия связи между ионами обусловила бы и весьма малую электропроводность, что находится в противоречии с опытом.

Существование расплавленного электролита с большими κ и η весьма интересный факт, заслуживающий внимания. Обычно, для того чтобы объяснить отсутствие простой обратной пропорциональности между κ и η , считают, что первая определяется более подвижными, а вторая менее подвижными ионами [5]. Так, если энергия разрыхления для первых ионов расплава E_1 , а для вторых E_2 и $E_1 < E_2$, то

$$\kappa = A_1 \exp \left\{ -\frac{E_1}{RT} \right\}, \quad (1)$$

$$\eta = A_2 \exp \left\{ \frac{E_2}{RT} \right\}, \quad (2)$$

откуда

$$\kappa \eta^n = \text{const}, \quad \text{где } \frac{E_2}{E_1} = n > 1. \quad (3)$$

Опыт подтверждает такое толкование для расплавленных солей электролитов [6] и для некоторых силикатов [7]. Для жидкого файялита положение иное. Необходимо объяснить, почему его электропроводность значительно больше, чем этого следовало бы ожидать, исходя из величин вязкости.

К сожалению, данных по электропроводности и вязкости расплавленных ортосиликатов других металлов в литературе не удалось найти. Однако в цитированной работе Вейнарта показано, что замена части FeO на CaO повышает, а на MnO увеличивает κ . В табл. 1 и 2 приведены некоторые из его данных.

Следует подчеркнуть, что эти закономерности справедливы для жидких орто- и метасиликатов (а также для промежуточных соотношений

Таблица 1

Изменение κ силикатов при замене части FeO на CaO при 1350° C

Состав расплава		Удельная электропроводность
вес. ч. FeO	вес. ч. CaO	

Ортосиликаты

16	0	4,49
14	2	2,45
12	4	1,51
10	6	1,10
8	8	0,80
6	10	0,69

Метасиликаты

8	0	0,665
6	2	0,405
4	4	0,261
2	6	0,093

MeO к SiO_2) и констатированы при температурах 1350, 1500 и 2000° C. Поэтому нельзя утверждать, исходя из резкого падения κ при замене части FeO на CaO, что ортосиликат кальция находится в расплаве в форме электролитических недиссоциированных образований, например, отдельных молекул. Не менее сильное снижение κ имеется и у метасиликатов. Однако измерения Мартина и Держа [8] показывают, что жидкий CaSiO_3 обладает достаточно высокой электропроводностью. То же, вероятно, относится и к Ca_2SiO_4 ; тем более что кристаллическая решетка его аналогична Fe_2SiO_4 .

Таблица 2

Изменение κ силикатов при замене части FeO на MnO при 1350° C

Состав расплава				Удельная электропроводность
вес. ч. FeO	вес. ч. CaO	вес. ч. MnO	вес. ч. SiO_2	

Ортосиликаты

9	7	—	8	0,936
8	7	1	8	1,91

Метасиликаты

6	2	—	8	0,405
5	2	1	8	0,444

Резкое понижение κ расплавленного фаялита (по данным табл. 1 в 7 с лишним раз) при возрастающей замене FeO на CaO сопровождается относительно меньшей повышенной вязкости (приблизительно в 2 раза), как это видно из результатов измерений Козакевича, Лейба и Комарь

[3]. Небольшое извлечение из цифрового материала последних*, охватывающее диапазон составов Вейнгарта, дано в табл. 3.

Чисто электростатическое объяснение этой закономерности, если по-прежнему считать, что жидкие ортосиликаты содержат ионы Me^{2+} и SiO_4^{4-} , также наталкивается на затруднение. Действительно, несколько больший радиус и меньшая поляризуемость иона кальция по сравнению с ионом железа понижают энергию взаимодействия Ca^{2+} с анионами расплава. Это в свою очередь должно вызвать повышение электропроводности и понижение вязкости, т. е. явления, обратные наблюдаемым на опыте.

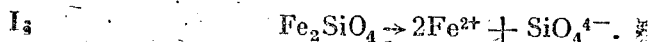
Таблица 3

Влияние замены части FeO на CaO на вязкость ортосиликатов при 1350° C

Состав расплава			Вязкость в пуазах
% SiO ₂	% FeO	% CaO	
34,5	65,5	0	0,6
33,0	48,5	18,5	0,9
34,0	31,5	34,5	1,0
33,5	25,0	41,5	1,2

Если не подвергать сомнению правильность постановки экспериментов, то причину отмеченных особенностей следует искать в различном характере электролитической диссоциации у названных ортосиликатов. В противоположность фэйялиту, Ca_2SiO_4 имеет не пологий, а «острый» максимум на кривой ликвидуса диаграммы плавкости. Термодинамически наличие пологого максимума, как известно [9], свидетельствует о частичной диссоциации соединения на образующие его компоненты. Следовательно, характерный для твердого ортосиликата ион SiO_4^{4-} должен в случае расплавленного фэйялита частично распадаться на ионы кислорода и более сложные кремнекислородные анионы.

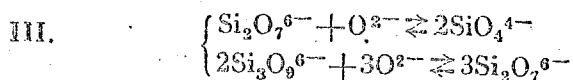
Иначе говоря, расплавленный ортосиликат железа нельзя считать состоящим лишь из ионов Fe^{2+} и SiO_4^{4-} , т. е. полностью диссоциированным по схеме



Нужно полагать, что FeO, обладающая ионной решеткой (об особенностях которой — наличие Fe^{3+} — говорится в [10]), целиком распадается в расплаве:



Однако анион кислорода только частично связывается со сложными комплексами SiO_2 , не разрушает их полностью до простейших SiO_4^{4-} и дает ряд подвижных равновесий, например



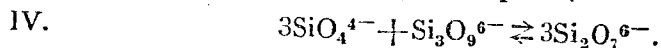
и других со значительно более сложными образованиями. Напротив, в расплавленном ортосиликате кальция существуют, главным образом,

* Хотя Вейнгарт утверждает, что ему удалось приготовить расплавы, не содержащие трехвалентного железа, а Козакович и соотрудники, напротив, подчеркивают его присутствие, это не может изменять существа дальнейших выводов.

ионы Ca^{2+} и SiO_4^{4-} . Диссоциация последних на ионы O^{2-} и сложные комплексы если и имеет место, то в значительно меньшей степени, чем у фаялита. Следовательно, в первом приближении существованием ионов O^{2-} и сложных анионов в жидком Ca_2SiO_4 (по сравнению с Fe_2SiO_4) можно пренебречь и рассматривать его как совокупность ионов Ca^{2+} и SiO_4^{4-} .

Тогда вязкость и электропроводность расплавленного Ca_2SiO_4 будут определяться лишь энергией взаимодействия ионов Ca^{2+} и SiO_4^{4-} . Так как последняя достаточно велика (многозарядные и не слишком большие ионы), то κ будет сравнительно небольшой и, во всяком случае, более соответствующей его высокой вязкости. «Фаялитовый парадокс» — расплав с большой η и значительной κ — путем введения CaO взамен FeO разрешается: жидкость приобретает несколько большую вязкость и резко меньшую электропроводность (E_1 и E_2 стремятся сблизиться).

Значительная вязкость расплавленного фаялита обусловлена присутствием неразрушенных крупных анионных комплексов, требующих для своего перемещения высокой энергии разрыхления. Кроме того, непрерывно разыгрывающиеся «реакции» перестройки одних агрегатов в другие также способствуют большой связи слоев жидкости между собой и повышают ее вязкость. Простейшим типом такой перестройки может служить, например, следующая реакция:



Наконец, не малое значение для величины вязкости имеет и электростатическое взаимодействие катионов железа с анионами, отношение заряда к «радиусу» у которых достаточно велико, например, с SiO_4^{4-} .

Относительно малый прирост вязкости при замене части FeO на CaO вызван тем, что у Fe_2SiO_4 она определялась существованием сложных комплексов, их взаимопереходами и электростатической связью катионов с анионами, а у Ca_2SiO_4 она обусловлена преимущественно последним обстоятельством (взаимодействием ионов Ca^{2+} и SiO_4^{4-}). Это взаимодействие, как показывают измерения (табл. 3), может, следовательно, приводить даже к большим значениям η , чем существование в известной концентрации определенных форм сложных комплексных анионов. Здесь нет противоречия с малыми величинами вязкости однозарядных расплавленных электролитов (NaCl , KCl и т. п.). Энергия ионной решетки Ca_2SiO_4 приблизительно в 10 раз больше, чем у NaCl .

Повышение E_2 , примерно пропорциональное этому, должно сильно увеличить вязкость. Это не противоречит также и росту η при переходе от ортосиликатов к метасиликатам. В последнем случае концентрация и сложность комплексных анионов резко возрастают.

Что касается аномально высокой электропроводности расплавленного фаялита, то причину ее следует, очевидно, искать в высокой подвижности простейших ионов: Fe^{2+} и O^{2-} .

Увеличение подвижности первых вызвано тем, что у сложных кремнекислородных анионов отношение заряда к «радиусу» меньше, чем у SiO_4^{4-} . Другими словами, в силу особенностей структуры сложных анионов, Fe^{2+} при своем движении будет реже, чем Ca^{2+} , попадать в точки поля с высоким потенциалом и, следовательно, будет испытывать в среднем меньшее притяжение к ним.

Большая подвижность O^{2-} по сравнению с SiO_4^{4-} обусловлена его меньшими размерами. Известно, что даже при одинаковом отношении заряда к радиусу ионы меньшего размера обладают большей подвижностью. Помещение некулоновских сил отталкивания уменьшает в этом случае энергию разрыхления.

Вызванное этими причинами увеличение электропроводности, однако, вряд ли будет настолько большим, чтобы соответствовать наблюдаемому на опыте резкому различию κ (примерно, в 10 раз) у Fe_2SiO_4 .

и Ca_2SiO_4 . Повышение содержания легко подвижных ионов O^{2-} в какой-то мере скомпенсировано здесь увеличением концентрации мало подвижных крупных комплексных анионов. Присутствие достаточно большого количества ионов SiO_4^{4-} , а также наличие ионов O^{2-} , обладающих сильными электрическими полями, действующими на Fe^{2+} , также не способствует высокой электропроводности фаялита.

Для грубой оценки степени диссоциации Fe_2SiO_4 было использовано наиболее простое уравнение, связывающее радиус кривизны линии ликвидуса с константой диссоциации соединения. Как показал Молодзевский [11], для случая бинарного соединения АВ, не образующего твердых растворов с компонентами А и В, оно имеет вид

$$\rho = \frac{\Delta H}{4kT^2} \sqrt{\frac{k}{k+1}}, \quad (4)$$

где ρ — радиус кривизны максимума линии ликвидуса, ΔH — молярная теплота плавления соединения; R — газовая постоянная; T — температура максимума; k — константа диссоциации соединения при этой температуре.

Уравнение строго справедливо лишь для идеальных растворов.

Оно было предварительно преобразовано для соединений типа A_2B . Исходными данными служили точки вблизи максимума на диаграмме Бауена и Шерера [13], а теплота плавления рассчитана на цифре, приведенной Вольским [13]. Оказалось, что степень диссоциации фаялита при 1205°C составляет приблизительно 10%.

Но даже если принять, что степень диссоциации фаялита составляет 100% и, более того, если рассматривать Fe_2SiO_4 в отношении переноса электричества, как чистое расплавленное FeO (т. е. как совокупность только ионов Fe^{2+} и O^{2-}), то все же сомнительно, чтобы цепной таких преувеличений можно было объяснить его высокую электропроводность. Согласно Козакевичу, Лейба и Комарь [3], вязкость расплава, содержащего 91% FeO и 9% SiO_2 , составляет при 1350°C 0,3 пуаза, т. е. только в 2 раза меньше, чем η у Fe_2SiO_4 (0,6 пуаза). Следуя этим путем, можно было бы объяснить увеличение χ у Fe_2SiO_4 по сравнению с Ca_2SiO_4 в 2,3 раза, но не в 7—10 раз.

Все изложенное позволяет высказать предположение, что большая электропроводность фаялита обусловлена особым механизмом перемещения ионов кислорода в такого рода расплавах. Сущность его заключается в том, что при ударе иона кислорода и внедрении его в один конец длинной цепи тетраэдров комплексного аниона на другом конце ее отщепляется новый ион O^{2-} . Он продолжает движение первого, резко сократив обычный путь переноса электрического заряда в электролитах. Возможность такого перемещения обеспечена наличием в расплаве достаточной концентрации O^{2-} и сложных комплексных анионов, а также подвижными равновесиями между ними (схема III). Последние позволяют комплексам как поглощать O^{2-} , так и отщеплять его. Когда отношение O к Si сильно превышает 4, равновесия III сдвинуты вправо, концентрация комплексов мала и осуществление такого механизма затруднено. То же самое может иметь место, когда отношение O к Si значительно меньше 4 и концентрация O^{2-} очень мала.

Таким образом, наиболее благоприятствуют проявлению этого механизма переноса O^{2-} область составов, близкая к ортосиликату, и достаточно большая степень диссоциации последнего (точнее, иона SiO_4^{4-}). Если судить о диссоциации по радиусу кривизны максимума кривой ликвидуса, то ортосиликаты магния, кальция, стронция и, повидимому, бария не удовлетворяют последнему требованию.

Напротив, для расплавленных ортосиликатов железа, цинка и марганца следует ожидать высоких χ . Известным подтверждением изло-

женному может служить констатированное Вейнартом увеличение χ при замене в железо-кальциевых силикатах части ионов Fe^{2+} на ионы Mn^{2+} .

По данным Гельбриджа и Энделя [14], она должна сопровождаться ростом вязкости. Следовательно, Mn^{2+} , в противоположность Ca^{2+} , усиливает «файялитный эффект»: расплав еще больше повышает свои χ и η . Объясняется это большей диссоциацией SiO_4^{4-} в ортосиликате марганца. Последний плавится неконгруентно, в то время как файялит имеет ясно выраженный, но пологий максимум. Поэтому в расплавленном Mn_2SiO_4 концентрация O^{2-} и сложных комплексов больше, чем в Fe_2SiO_4 . Согласно сказанному, это приведет к росту χ и η .

Переход от расплавленных ортосиликатов к метасиликатам сопровождается, как известно, уменьшением χ и увеличением η . Для силикатов железа такая закономерность видна, в частности, из табл. 4 [1] и 5 [3].

Таблица 4
Электропроводность системы FeO, SiO_2

Состав расплава		Уд. электропроводность		
вес ч. FeO	вес ч. SiO_2	1350° С	1500° С	2000° С
16 [2]	8 [1]	4,49	5,57	13,56
20 [4]	15 [3]	1,34	2,01	4,98
8 [1]	8 [1]	0,665	1,05	3,07

Таблица 5
Вязкость системы FeO, SiO_2

Состав расплава		Вязкость в пуазах	
% SiO_2	% FeO	1350° С	1450° С
28,5	71,5	0,5	0,3
31,5	68,5	0,8	0,7
34,5	65,5	0,6	0,5
38,0	62,0	1,0	0,8
41,0	59,0	1,1	0,8
44,5	55,5	1,4	1,2

Это вызвано не только понижением концентрации катионов и увеличением содержания и сложности комплексов, но и, в особенности падением концентрации ионов кислорода. Действительно, меньшая величина отношения MeO и SiO_2 у метасиликатов снижает общее количество ионов кислорода, вводимых в расплав. В силу этого дезагрегация комплексов SiO_2 происходит не так интенсивно, как при образовании ортосиликатов. Равновесия III оказываются сдвинутыми в сторону образования более крупных анионов, например:

$$\frac{(SiO_4^{4-})^2}{(Si_2O_7^{6-})(O^{2-})} = K_1, \quad \frac{(Si_2O_7^{6-})^2}{(Si_4O_{10}^{8-})(O^{2-})^2} = K_2 \text{ и т. д.} \quad (5)$$

У метасиликата кальция, благодаря большей прочности кремнекислородных анионов (ср. максимумы вязкой ликвидуса), значения констант K_1, K_2 и т. д. больше, чем у $FeSiO_3$. Поэтому концентрации ионов O^{2-} здесь меньше, а содержание более простых комплексов выше, чем в расплавленном метасиликате железа. Падение концентрации ионов

O^{2-} , способных перемещаться особым механизмом, а также более прочная связь катионов с менее сложными комплексами обуславливают понижение κ при замене в $FeSiO_3$ ионов Fe^{2+} на ионы Ca^{2+} .

Обратные соотношения при введении ионов марганца вызваны тем, что величины констант k_1, k_2 и т. д. в присутствии Mn^{2+} уменьшаются (ср. линии ликвидуса соответствующих диаграмм плавкости).

Таковы качественные объяснения, которые можно дать закономерностям, найденным Вейнгартом, не прибегая к искусственным допущениям о существовании электролитически недиссоциированных молекул в расплавленных силикатах.

В связи с изложенным целесообразно указать на следующее обстоятельство. Распределение серы между металлом и шлаком, проанализированное в работе Самарина, Шварцмана и Темкина [15] с позиций теории совершенных ионных растворов [16], разбитой последним, показывает заметные отклонения от теории в присутствии даже сравнительно небольших (свыше 10%) количеств кремнезема [17]. Это вполне естественно, так как ион SiO_4^{4-} должен играть здесь особую роль. Его нельзя считать в той же степени эквивалентным анионом O^{2-} и S^{2-} , в какой равнозначны между собой последние.

Дело не только в том, что (несмотря на приблизительное равенство отношений заряда к радиусу всех трех анионов) SiO_4^{4-} имеет примерно в 2 раза больший диаметр, что уменьшает число возможных соседей у катиона при замене им ионов O^{2-} или S^{2-} . Более существенно его различное поведение по отношению к катионам, в частности, к Ca^{2+} и Fe^{2+} . В первом случае он деформируется сравнительно мало, а во втором деформация настолько сильна, что может повести к отщеплению O^{2-} . Остаток SiO_3^{2-} вновь образует SiO_4^{4-} (концентрация O^{2-} в расплаве значительна, так как он представляет собой сильно основной шлак). Более устойчивое существование SiO_4^{4-} обеспечивается соседством не с катионом Fe^{2+} , а с Ca^{2+} .

Таким образом, происходит своеобразное частичное вытеснение SiO_4^{4-} от катионов железа к катионам кальция. Возможно, что этим обстоятельством объясняется большее постоянство констант распределения, полученное Хейнманом [17], исходящим из существования в расплаве совершенно недиссоциированных молекул Ca_2SiO_4 .

[Выводы]

1. Анализ экспериментального материала показывает, что жидкие ортосиликаты железа и марганца, в противоположность Ca_2SiO_4 , должны обладать значительной электропроводностью, не соответствующей их большей вязкости.

2. На основании данных рентгеноструктурного анализа и диаграмм плавкости показано, что этот эффект вызван различной степенью диссоциации иона SiO_4^{4-} на O^{2-} и сложные кремнекислородные анионы, а также особым механизмом переноса O^{2-} , аналогичным в известной мере движению H_3O^+ и OH^- в водных растворах.

3. Изложенное позволило высказать предположение, что в сильно основных шлаках, содержащих ионы железа, кальция, кислорода и SiO_4^{4-} , последние частично вытесняются, переходя от катионов железа к катионам кальция. Вероятно этим обстоятельством вызвано непостоянство констант распределения серы между металлом и шлаком, вычисленных на основе теории совершенных ионных растворов.

Уральский индустриальный институт
им. Кирова
Свердловск

Поступило
16. IX. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Wejnarth, Trans. Am. Electrochem. Soc. 65, 117, 1934; 66, 329, 1934.
2. П. Антипин и др., Электрохимия расплавленных солей, ч. 1, 1937.
3. П. Козакевич, С. Лейба и Е. Комарь, Журн. физ. хим. 13, 248, 1939.
4. В. Брег, Структура силикатов, ОНТИ, 1934.
5. Я. Френкель, Acta physicochimica URSS 6, 339, 1937.
6. Е. Неуман а. Н. Влоом. Nature (London) 156, 479, 1945.
7. К. Евстропьев, Изв. АН СССР, сер. физ. № 3, 358, 1937; С. Вавсоск, J. Am. Cer. Soc. 17, 329, 1934; N. Taylor, J. Am. Cer. Soc. 22, 1, 1939.
8. A. Martin a. G. Derge, Am. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ. No. 1569, 1943.
9. Гуггейгейм, Современная термодинамика, стр. 78, 1941.
10. В. Архаров и К. Граевский, Журн. техн. физ. 14, вып. 3, 1944.
11. А. Млодзеевский, Изв. сектора физ.-хим. анализа 16, вып. 4, стр. 13, 1943.
12. N. Bowen a. I. Schairer, Am. Jour. Sci. 5, 24, 117, 1932.
13. А. Вольский, Теория металлургических процессов, ч. 1, 1935.
14. Hellbrige u. Endell. Archiv Eisenhüttenw. 14, 307, 1941.
15. А. Самарин, Л. Шварцман и М. Темкин, Журн. физ. хим. 20, 111, 1946.
16. М. Темкин, Журн. физ. хим. 20, 105, 1946.
17. Н. Кожеуров, Неопубликованные расчеты; А. С. Хейнман (рукопись).