

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54-143+537.311+666.112.2

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$
 И $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

Е. А. ЕРЗНҚЯН и К. А. КОСТАНЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 24 IX 1968

Измерена электропроводность стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ с 10 и 20 мол. % Li_2O или K_2O и 10 и 20 мол. % RO (где $\text{RO}=\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{CdO}, \text{BaO}, \text{PbO}$) в интервале 600—1100°. Показано, что зависимость $\lg \gamma$ от $1/T$ прямолинейная лишь в интервале 900—1100°.

Влияние окислов двухвалентных металлов на проводимость щелочно—боратных стекол зависит от состава исходного стекла, количества вводимого окисла и температуры.

Рис. 4, табл. 3, библиографических ссылок 20.

Исследование взаимодействия между различными окислами, входящими в состав технических стекол, удобнее всего производить на примере трехкомпонентных систем.

Наибольший практический интерес представляют щелочно—боратные и щелочно—силикатные стекла, в которых третьим компонентом являются окислы двухвалентных металлов. Изучение таких стекол интересно и с теоретической стороны. Известно, что двухкомпонентные щелочно—боратные стекла отличаются от щелочно—силикатных тем, что введение щелочного окисла разрыхляет структуру окиси кремния, но упрочняет структуру борного ангидрида [1—3]. Щелочно—боратные стекла интересны и с точки зрения так называемой аномалии бора. В щелочно—боратных стеклах на кривых свойство — состав установлено наличие более или менее четко выраженных экстремумов, указывающих на структурные изменения. Многие исследователи объясняют это склонностью атома бора менять свою координацию по отношению к кислороду с тройной на четверную [4]. В расплавленных двухкомпонентных щелочно—боратных (литиевых, натриевых, калиевых) стеклах доказана как и в твердых, ионная природа проводимости [5, 6].

Целью данной работы является исследование влияния окислов двухвалентных элементов на электропроводность щелочно—боратных (литиевых и калиевых) стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$, где $\text{RO}=\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{CdO}, \text{BaO}, \text{PbO}$. В основу взяты двухкомпонентные стекла $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ с 10 и 20 мол. % Li_2O или K_2O . Окислы двухвалентных металлов вводились в количестве 10 и 20 мол. % за счет B_2O_3 . Составы стекол приведены в таблице 1. Стекла варились из чистых реактивов: борной кислоты,

углекислых лития, калия, кальция, кадмия, бария, окислов бериллия, магния, цинка, двуокиси свинца и свинцового сурика.

Варка производилась при 1100—1150° (свинцовых стекол при 900—1000°) в горшковой керосиновой печи в 1 л кварцевых тиглях

Таблица 1
Составы стекол, мол. %

Серия	Li ₂ O	K ₂ O	RO*	B ₂ O ₃
I	10	—	10	80
II	10	—	20	70
III	20	—	10	70
IV	20	—	20	60
V	—	10	10	80
VI	—	10	20	70
VII	—	20	10	70
VIII	—	20	20	60

* В каждой серии по 7 стекол.

калийевые стекла) или в электрической печи с силитовыми нагревателями в платиновых тиглях (литиевые стекла). Во избежание кристаллизации литиевые стекла выливались на пластинку. Химический анализ стекол показал совпадение их с синтетическим составом. Присутствие небольшого количества SiO₂ за счет растворения материала тигля (в калиевых стеклах) не влияло на результаты наших исследований.

Измерение удельной электропроводности производилось методом моста переменного тока в различных ячейках: U-образной кварцевой с постоянной порядка 20 см⁻¹, корытообразной корундовой (70×35×25 мм) с постоянной 0,8—0,9 см⁻¹ с погружающимися пластинчатыми платиновыми электродами [7], коаксиальной платиновой и в ячейке с проволочными электродами.

В коаксиальной ячейке одним из электродов являлась полусферическая платиновая чаша с цилиндрическими стенками диаметром 50 мм, внутрь которой погружался второй платиновый цилиндрический электрод с полусферическим нижним концом, диаметром 8 мм. Ячейка подвешивалась на двух платиновых токопроводах для устранения влияния теплового расширения последних на уровень погружения внутреннего электрода. Постоянная ячейки (порядка 0,15 см⁻¹) зависит от глубины погружения электрода.

В ячейке с проволочными электродами* сосудом служит обыкновенный корундовый тигель емкостью 50 мл, а электродами — две параллельные платиновые проволоки диаметром 0,8 мм. Термопара жестко скреплена с электродами, что дает возможность наряду с измерением температуры регулировать глубину погружения электродов. Нормальная глубина погружения фиксировалась при соприкосновении горячего спая термопары с поверхностью стекла. Взаимное расположение электродов и термопары перед погружением в стекло проверялось по шаблону. Ячейка градуировалась растворами электролитов и расплавами солей, а не по электропроводности твердых образцов того же стекла [89]. Постоянная нашей ячейки (0,71—0,73) во всем

* В разработке описываемого метода принимали участие Р. С. Саринголян и Ю. Г. Лорян.

интервале измерения (300—1400°) остается неизменной ($\pm 0,2$). В данном случае не сохраняются геометрические условия ячейки [10]. Однако точность предложенного метода подтверждается приведенными на рисунке 1 результатами измерения электропроводности одного и того же стекла в различных ячейках.

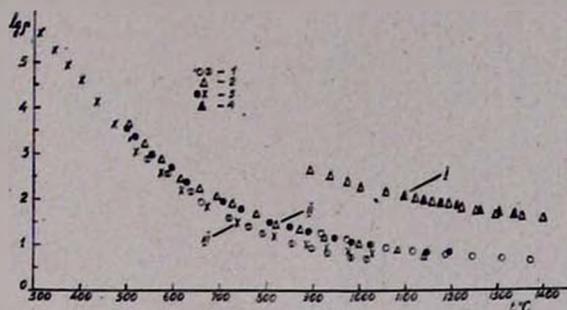


Рис. 1. Измерения произведены в ячейках: 1—U-образной; 2—корытообразной; 3—с проволочными электродами; 4—коаксиальной. Стекла состава: I—15% K_2O , 5% MgO , 80 вес. % SiO_2 ; II—25% K_2O , 10% CaO , 65 вес. % SiO_2 ; III (X, ○)—20% Li_2O , 80 мол. % B_2O_3 .

Сопротивление ячейки измерялось на частоте 800 гц комбинированным прибором ВМ-401 (фирмы „Tesla“), укомплектованным прецизионным мостом переменного тока, позволяющим компенсировать реактивную составляющую сопротивления, и высокочувствительным электронным вольтметром в качестве нуль-прибора. ВМ-401 позволяет измерять сопротивления от 0,01 до 10^6 ом с четким определением минимума дебаланса моста.

Измерения производились в интервале 600—1100°. Для сравнения влияния двухвалентных металлов на электропроводность стекол в твердом и расплавленном состояниях нами измерено удельное сопротивление в интервале 200—300° на плоскопараллельных пластинках стекла, с нанесенными на них графитовыми электродами по методике, описанной в работе [9].

Значения логарифмов удельного сопротивления измеренных стекол приведены в таблицах 2 и 3.

Стекла обозначены символами входящих в них щелочных и двухвалентных элементов, а цифры перед ними показывают содержание соответствующего окисла в мол. %. Например, 10Li 10Be означает стекло состава 10 мол. % Li_2O , 10 мол. % BeO , 80 мол. % B_2O_3 . Двухкомпонентные стекла обозначены LiB—10, то есть 10 мол. % Li_2O и 90 мол. % B_2O_3 .

На рисунке 2 показана температурная зависимость электропроводности некоторых из исследованных стекол в виде графика $lg x — 1/T$. Из рисунка видно, что в интервале 600—1100° эта зависимость не прямолинейная (то есть не подчиняется простому экспоненциальному

Таблица 2

Значения $\lg \rho$ стекол системы
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$

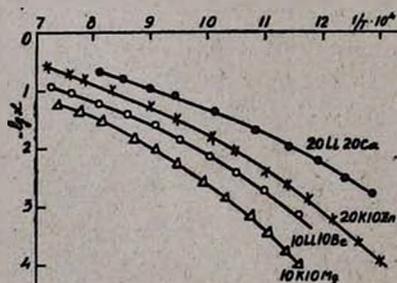
Обозначение стекала	Температура, °C				
	300	800	900	1000	1100
LiB — 10	9,20	1,87	1,48	1,22	1,05
10 Li 10 Be	9,13	1,74	1,36	1,12	0,94
10 Li 10 Mg	8,72	1,80	1,39	1,10	0,89
10 Li 10 Ca	8,67	1,98	1,48	1,15	0,91
10 Li 10 Zn	8,78	1,71	1,33	1,06	0,89
10 Li 10 Cd	8,80	1,72	1,31	1,01	0,83
10 Li 10 Ba	8,87	1,93	1,44	1,11	0,87
10 Li 10 Pb	—	1,62	1,22	0,98	—
10 Li 20 Mg	8,91	1,83	1,40	1,08	0,86
10 Li 20 Ca	8,70	2,12	1,50	1,08	0,89
10 Li 20 Zn	8,60	1,71	1,28	1,10	1,05
10 Li 20 Cd	8,18	1,88	1,30	0,99	0,80
10 Li 20 Ba	—	2,07	1,44	1,05	0,83
10 Li 20 Pb	8,68	1,51	1,05	0,80	—
LiB — 20	6,70	1,23	0,89	0,68	0,49
20 Li 10 Be	6,44	1,26	0,98	0,82	0,71
20 Li 10 Mg	6,85	1,18	0,86	0,68	0,57
20 Li 10 Ca	6,16	1,26	0,91	0,64	0,48
20 Li 10 Zn	6,40	1,12	0,85	0,71	0,64
20 Li 10 Cd	6,30	1,21	0,88	0,73	0,62
20 Li 10 Ba	—	1,32	0,96	0,74	0,59
20 Li 10 Pb	6,86	1,11	0,76	0,53	0,39
20 Li 20 Be	5,85	1,30	0,93	0,76	0,64
20 Li 20 Mg	6,20	0,98	0,74	0,60	0,52
20 Li 20 Ca	6,60	1,08	0,79	0,56	—
20 Li 20 Zn	6,49	1,22	0,97	0,81	0,71
20 Li 20 Cd	6,56	1,29	0,98	0,80	0,71
20 Li 20 Ba	7,27	1,12	0,79	0,64	0,52
20 Li 20 Pb	7,00	0,86	0,55	0,34	—

Таблица 3

Значения $\lg \rho$ стекол системы
 $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Обозначение стекала	Температура, °C				
	300	800	900	1000	1100
KB — 10	11,30	2,15	1,74	1,45	1,25
10 K 10 Be	—	2,09	1,69	1,40	1,19
10 K 10 Mg	9,78	2,17	1,74	1,40	1,18
10 K 10 Ca	10,15	2,25	1,76	1,40	1,12
10 K 10 Zn	10,47	1,98	1,58	1,29	1,08
10 K 10 Cd	10,29	2,02	1,57	1,25	1,02
10 K 10 Ba	9,93	2,11	1,64	1,33	1,14
10 K 10 Pb	10,76	2,01	1,58	1,28	—
10 K 20 Be	—	2,31	1,77	1,37	1,07
10 K 20 Mg	9,40	2,05	1,67	1,34	1,08
10 K 20 Ca	9,86	2,42	1,84	1,40	1,06
10 K 20 Zn	9,41	1,93	1,46	1,14	0,91
10 K 20 Cd	9,67	2,16	1,60	1,24	0,96
10 K 20 Ba	10,84	2,22	1,57	1,16	0,95
10 K 20 Pb	12,60	1,86	1,32	0,94	—
KB — 20	7,70	1,44	1,09	0,84	0,61
20 K 10 Be	7,80	1,29	0,95	0,73	0,55
20 K 10 Mg	7,50	1,42	1,05	0,81	0,62
20 K 10 Ca	7,45	1,35	0,94	0,74	0,55
20 K 10 Zn	7,22	1,43	1,06	0,79	0,59
20 K 10 Cd	7,20	1,45	1,08	0,77	0,48
20 K 10 Ba	7,34	1,33	0,96	0,71	0,54
20 K 10 Pb	7,87	1,25	0,94	0,73	—
20 K 20 Be	7,90	1,16	0,84	0,64	0,51
20 K 20 Mg	7,24	1,41	1,04	0,79	0,66
20 K 20 Ca	7,32	1,28	0,93	0,66	0,48
20 K 20 Zn	7,12	1,32	0,94	0,69	0,50
20 K 20 Cd	7,27	1,26	0,91	0,63	0,42
20 K 20 Ba	7,85	1,32	0,92	0,65	0,48
20 K 20 Pb	8,12	1,05	0,76	0,60	—

закону $\chi = ae^{-\frac{E_x}{RT}}$). Лишь в незначительном интервале — 900—1100° — она может выражаться уравнением экспоненты (в логарифмированном виде $\lg \chi = A - B/T$).

Рис. 2. Зависимость $\lg \chi - 1/T$.

В расплавленных щелочных боратах (системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) зависимость $\lg \chi$ от $1/T$ выражается прямой линией также в небольшом интервале температур — 800—950° [6]. Зависимость удельной электропроводности от температуры расплавленных щелочно-силикатных стекол (системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$) в интервале 900—1400° выражается прямой [11—13].

В расплавленном состоянии все окислы двухвалентных металлов в общем снижают сопротивление как литий-боратного, так и калий-

боратного стекла. Наибольшее влияние оказывает окись свинца, затем окислы бария и кальция. Окислы же цинка и кадмия при 20% Li_2O немного повышают сопротивление. При сравнительно низких температурах (600—700°) и 20%-ном содержании щелочного окисла влияние остается таким же, но при 10% R_2O наблюдается тенденция к повышению сопротивления, наибольшая в калиевых стеклах; резче всего она проявляется в кальциевых и бариевых стеклах. Окись свинца при любых содержаниях щелочей понижает сопротивление стекла.

В твердом состоянии стекла окислы двухвалентных металлов при 20% щелочного окисла мало влияют на сопротивление (только PbO повышает), а при 10% щелочного окисла они снижают сопротивление, причем окислы свинца и бария сначала снижают (10% RO), затем повышают его (20% RO). По данным Мазурина, в калиево—бариево—боратных твердых стеклах, содержащих 10 мол. % K_2O , замена борного ангидрида на 10 мол. % BaO также приводит к минимуму сопротивления, а дальнейшее увеличение количества окиси бария повышает сопротивление [14].

Для правильного выявления влияния состава на электропроводность следует выразить его через концентрацию щелочного иона [15].

На рисунках 3 и 4 показана зависимость удельного сопротивления исследованных стекол от концентрации иона лития или иона калия в расплавленном (900°) и твердом (300°) состояниях. На указанных рисунках приведены изотермы логарифма удельного сопротивления двухкомпонентных стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (сплошные кривые), данные для которых взяты из литературы [2, 6, 16—18]. Около кривых кружочками (10% RO) и треугольниками (20% RO) проставлены полученные нами значения $\lg \rho$ в зависимости от концентрации щелочного иона (в г-ион/л) для трехкомпонентных систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (стекла обозначены символом соответствующего элемента).

Для расчета C_{Li^+} и C_{K^+} необходимо знание плотностей исследованных стекол. Плотность расплавленных стекол определялась нами методом удерживаемого шара [19]. Плотность при 25° калиевых стекол определялась методом гидростатического взвешивания [17], а литиевых—взята из работы [20]. Плотность при 300° рассчитывалась по формуле Аппена [17], исходя из значений коэффициента линейного расширения [18, 20].

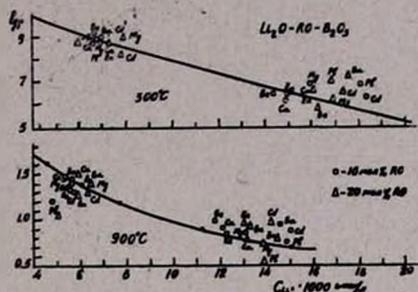


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от концентрации иона лития при 300 и 900° стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Кривая соответствует стеклу $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, значения электропроводности взяты из работы [2], а плотности — [23—25].

Анализ приведенных данных показывает, что введение в расплавленное литий—боратное стекло с малой концентрацией иона лития (0,0055—0,0065 г-ион/л) окислов двухвалентных элементов в количестве 10 мол. % повышает его электропроводность (больше всего окись свинца). При введении 20% RO окислы цинка, кадмия, свинца повышают электропроводность стекла, а остальные понижают ее. С увеличением концентрации лития (0,012—0,015 г-ион/л) введение окислов двухвалентных металлов (кроме PbO) приводит к понижению электропроводности литий—боратного стекла (рис. 3).

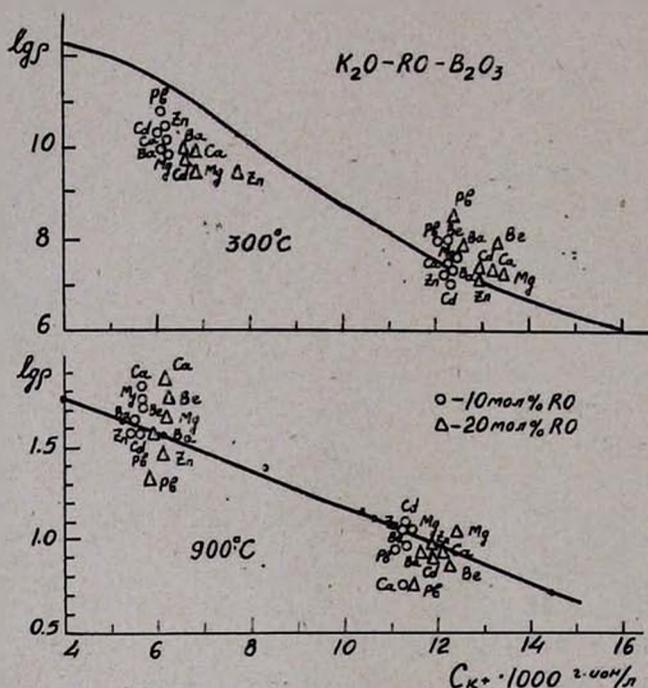


Рис. 4. Зависимости удельного сопротивления от концентрации иона калия при 300 и 900° стекол $K_2O-RO-B_2O_3$. Кривая соответствует стеклу $K_2O-B_2O_3$, значения электропроводности взяты из работы [2], а плотности — [23—25].

При малых концентрациях калия (0,005—0,006 г-ион/л) окислы бериллия, магния, кальция, бария, независимо от их содержания, понижают электропроводность расплавленного калий—боратного стекла, окислы цинка, кадмия — в меньшей, а свинца — в большей степени повышают электропроводность. С увеличением концентрации иона калия (0,011—0,012 г-ион/л) наблюдается общая тенденция к повышению электропроводности, наибольшая у свинцовых стекол; окислы магния, цинка, кадмия оказывают незначительное влияние (рис. 4).

В твердых стеклах с малой концентрацией иона лития (0,0065—0,0075 г-ион/л) окислы двухвалентных металлов повышают электропроводность литий-боратного стекла; при больших концентрациях

лития (0,015—0,018 г-ион/л) окислы бериллия, кальция, цинка почти не меняют, а остальные понижают электропроводность (рис. 3). В случае калиевых стекол при малых концентрациях иона калия (0,006—0,007 г-ион/л) имеется явное повышение электропроводности, а при больших концентрациях калия (0,012—0,0135 г-ион/л) окислы двухвалентных металлов, кроме кальция и цинка, понижают электропроводность калий—боратного стекла (рис. 4).

Следовательно, влияние двухвалентных элементов на проводимость щелочно—боратных стекол зависит от состава исходного стекла, количества вводимого окисла и температуры.

Таким образом, роль двухвалентных элементов в расплавленных щелочно—боратных и щелочно—силикатных стеклах не одинаковая. Присутствие окислов двухвалентных металлов в литий—силикатных стеклах не меняет электропроводность (при малых концентрациях лития) или повышает ее (при больших концентрациях лития). В калий—силикатных же стеклах, независимо от концентрации иона калия и содержания RO, последние всегда снижают электропроводность [11, 13].

ՀԱՆՎԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՄ $Li_2O-RO-B_2O_3$, եՎ $K_2O-RO-B_2O_3$,
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ե. Հ. ԵՐՋԵԿՅԱՆ, ԵՎ Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն ի մ

Ուսումնասիրված է 10 և 20 մոլ. % Li_2O կամ K_2O ու 10 և 20 մոլ. % RO (BeO , MgO , CaO , ZnO , CdO , BaO , PbO) պարունակությամբ $Li_2O-RO-B_2O_3$ և $K_2O-RO-B_2O_3$ ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը 600—1100°C շերմաստիճանային միջակայքում, ինչպես նաև կարծր վիճակում՝ 200 և 800°-ում:

Ցույց է տրված, որ նշված ապակիների էլեկտրահաղորդականության շերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է $\lg x = A - B/T$ բանաձևով միայն նեղ միջակայքում՝ 900—1100°:

Հալված լիթիում-բորատային ապակու մեջ լիթիումի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում 10 մոլ. %⁰ երկվալենտ մետաղների օքսիդները և 20 մոլ. %⁰ ZnO , CdO , PbO ներմուծումը բարձրացնում, իսկ մյուսների ներմուծումն իջեցնում է ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը, իսկ լիթիում իոնի բարձր կոնցենտրացիայի դեպքում երկվալենտ մետաղների օքսիդները (10 և 20%⁰) իջեցնում են լիթիում—բորատային ապակու էլեկտրահաղորդականությունը:

Կալիում իոնի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում BeO , MgO , CaO , BaO -ը, անկախ նրանց քանակական պարունակությունից, իջեցնում են կալիում—բորատային ապակու էլեկտրահաղորդականությունը: Կալիումի բարձր կոնցենտրացիայի դեպքում նրանց սղղեցությունը (բացի PbO) աննշան է:

Նրկվալիննտ օքսիդները կարծր լիթիում—բորատային ապակու էլեկտրահաղորդականութունը բարձրացնում են լիթիումի ցածր կոնցենտրացիաների դեպքում, իչեցնում՝ լիթիումի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում: Կարծր կալիում—բորատային ապակու կալիումի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում երկվալիննտ օքսիդները բարձրացնում, իսկ բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում (բացի ZnO և CaO) իչեցնում են էլեկտրահաղորդականութունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Шукарев, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 1, 625 (1930).
2. Б. И. Маркин, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 5, 1262 (1934); Б. И. Маркин, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 7, 592 (1936).
3. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 236 (1955).
4. J. Krogh-Moe, Phys. Chem. Glasses, 1, 26 (1960); 1, 3 (1962); T. Abe, J. Am. Ceram. Soc., 35, 284 (1952); L. Shartsis, W. Caps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc., 36, 319 (1953).
5. J. D. Mackenzie, Chem. Rev., 56, 455 (1956).
6. Կ. Ա. Կոստանյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 65 (1958).
7. Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Ա. Երզնյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
8. О. Mach, Silikáty, 4, (№ 4), 357 (1960); Ե. Կ. Мазурина, К. С. Евстропьев, Изв. ВУЗ-ов СССР, химия и хим. технология, 10, 675 (1967).
9. А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, ЖФХ, 24, 1204 (1950).
10. К. С. Евстропьев, В сб. „Физико-химические свойства тройной системы окиси натрия—окиси свинца—кремнезем“, АН СССР, М—Л, 1949, стр. 83.
11. Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Ա. Երզնյան, ДАН АрмССР, 43, № 5, 279 (1966).
12. Ե. Ա. Երզնյան, Կ. Ա. Կոստանյան, Арм. хим. ж., 21, 759 (1968).
13. Կ. Ա. Կոստանյան, Э. М. Аветисян, Арм. хим. ж., 19, 330 (1966); Կ. Ա. Կոստանյան, К. С. Саакян, Арм. хим. ж., 19, 643 (1966).
14. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла, Госхимиздат, Ленинград, 1962.
15. Р. Л. Мюллер; ФТТ, 2, 1333 (1960).
16. L. Shartsis, S. Spinner, W. Caps, J. Am. Ceram. Soc., 36, 35 (1953); Р. И. Брескер, К. С. Евстропьев, ЖПХ, 25, 906 (1952).
17. Н. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Практикум по технологии стекла. Промстройиздат, Москва, 1957.
18. Диаграммы стеклообразных систем, под ред. Безбородова, Изд. БПИ, Минск, 1959.
19. Կ. Ա. Կոստանյան, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 253 (1967).
20. Л. Я. Мазелев, Боратные стекла, Изд. АН БССР, Минск, 1958.