

К. А. Костянин и Е. А. Ерзнкян

## Исследование электропроводности стекол системы $K_2O-SiO_2$ в широком температурном интервале

Исследование основных закономерностей изменения электропроводности калий-силикатных стекол в зависимости от температуры и состава стекла очень важно для оценки их проводимости как в расплавленном (необходимо для целей электроварки), так и в твердом состоянии (необходимо для эксплуатационных свойств этих стекол).

Исследование электропроводности стекол в широком температурном интервале дает много ценных сведений о превращениях, происходящих в стекле при нагревании; когда твердое стекло, проходя через высоковязкое состояние, переходит в расплав. Необходимо отметить также, что электропроводность является одним из немногих физических свойств, которое сравнительно легко может быть исследовано в широкой области температур.

В литературе имеется мало работ, посвященных исследованию электропроводности стекол в широком температурном интервале. Показано [1], что зависимость  $\lg \chi - 1/T$  сложная и характеризуется тремя прямыми, отвечающими твердому, высоковязкому и расплавленному состояниям. Переход от одной прямой к другой происходит плавным изгибом; при этом температура первого изгиба (переход из твердого состояния в высоковязкое) близка к температуре  $t_g$ , а второй изгиб (переход из высоковязкого состояния в расплавленное) имеет место в области температур 800—850°C (для силикатных стекол) и зависит от состава стекла. Следует, однако, полагать, что такой ход кривой  $\lg \chi - 1/T$  в большой степени зависит как от вида стеклообразующего окисла, так и от концентрации иона модификатора. Например, по Шукареву и Мюллеру [2] (обсуждавшим общий температурный ход электропроводности натрийборатных стекол), с уменьшением концентрации иона натрия кривая  $\lg \chi - 1/T$  претерпевает большое изменение и при нулевой концентрации иона натрия (для чистого борного ангидрида) состоит из двух прямых, переходящих одна в другую плавным изгибом. С этой точки зрения калий-силикатные стекла необходимо признать несколько неудачными, так как они охватывают сравнительно узкую область в системе  $K_2O-SiO_2$ , а стекла с малым содержанием окиси калия очень тугоплавки, что затрудняет их варку и измерение.

### Экспериментальная часть

Для исследования было сварено 8 стекол системы  $K_2O-SiO_2$ , синтетический состав которых приведен в таблице 1 (удельная электропроводность стекол 109а и 110а измерена только в расплавленном состоянии). Стекла варились из промытого люберецкого песка и химически чистого поташа. Варка производилась в литровых кварцевых тиглях в пламенной печи, отапливаемой керосином. Химические ана-

лизы сваренных стекол показали хорошее совпадение с синтетическими данными ( $\pm 0,3\%$ ); поэтому в дальнейших расчетах мы основывались на последних.

Измерение электропроводности производилось в температурном интервале 100—1400°C. В расплавленном и высоковязком (500° и выше) состояниях измерения производились методом моста переменного тока с применением двух типов ячеек:

1) U-образной кварцевой ячейки с расширяющимися краями, имеющей большое значение постоянной, — для высоких температур (900—1400°), когда проводимость стекла большая и 2) корундового „корыта“ с малым значением постоянной для низких температур. В обоих случаях получались совпадающие и лежащие на одной общей кривой данные. Измерения проводились в платиновой печи. В качестве моста переменного тока применялся реохордный мост Р—38, питаемый от генератора звуковой частоты ЗГ—11 (применялась частота 800—1000 герц). Нуль-прибором служили осциллограф С1—1 или индикатор нуля ИНО—ЗМ. Электроды—платиновые; поверхность их в U-образных ячейках 1,5, а в корытообразных—около 3 см<sup>2</sup>. Для U-образных ячеек постоянная, определенная различными стандартными растворами, отклонялась в

среднем на 2%. В случае корытообразных ячеек имело место постепенное повышение значения постоянной по мере увеличения удельной электропроводности стандартного раствора; кроме того, значение постоянной в сильной степени зависит от уровня электролита в ячейке: снижение уровня на 5 мм от края вызывало увеличение постоянной от 0,80 до 1,05 см<sup>-1</sup>; то есть изменение высоты наполнения в корыте на 1 мм приводит к изменению постоянной на 5%. Обычно уровень стекломассы в корытообразной ячейке определяется на глаз; разность уровней стекломассы и стандартных растворов была меньше 1 мм. Однако воспроизводимость результатов при повторном измерении одного и того же стекла превышала указанный предел, а вблизи температур 500—600° доходила до 15%. По-видимому, это объясняется другими причинами, одной из которых можно считать тепловую историю исследуемого стекла. Температура стекла измерялась платина-платинородиевой термопарой с помощью потенциометра ПП.

В интервале температур твердого состояния стекла (100—500°) измерения проводились методом, описанным Кузнецовым и Мельниковой [3]. Сопротивление при этом измерялось в зависимости от его величины ламповым мегомметром, многопределным мегомметром М 218, реохордным мостом Р—38. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой с помощью потенциометра ПП. Во всех случаях измерения велись при режиме нагревания и охлаждения.

Результаты сравнения данных сопротивления твердого стекла (150 и 300°) с литературными приведены на рисунке 1. Как видно из рисунка, наши данные находятся между данными Мазурина [4] и Кузнецова и Мельниковой [3]. На рисунке 2 показаны результаты сравнения проводимостей исследованных стекол по нашим данным и данным Бокриса и сотрудииков [5]; здесь имеет место удовлетворительная сходимость. На рисунке 3 приведены наши экспериментальные данные для четырех стекол в виде графика  $\lg \chi - 1/T$ . По своему характеру кривая  $\lg \chi - 1/T$  совпадает с ранее полученными [1]; она имеет три прямых участка, плавно переходящих друг в друга с об-

ризованием двух изгибов—при переходе из твердого состояния в высоковязкое (первый) и из высоковязкого в расплавленное (второй). Как видно из рисунка 3, данные по удельной электропроводности, полученные тремя методами, лежат на одной кривой, что говорит о правильности наших измерений. Сравнительно плохое совпадение имеет место вблизи температур первого изгиба; здесь данные для твердого состояния получаются заниженными (на 15–20%), особенно для богатых щелочами стекол.

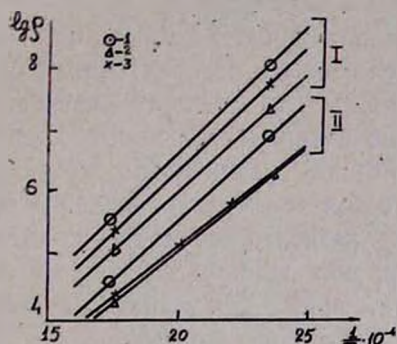


Рис. 1. I—17 мол. % (24 вес. %); II—24,66 мол. % (34 вес. %); 1—данные Мазурина; 2—данные Кузнецова и Мельниковой; 3—наши данные.

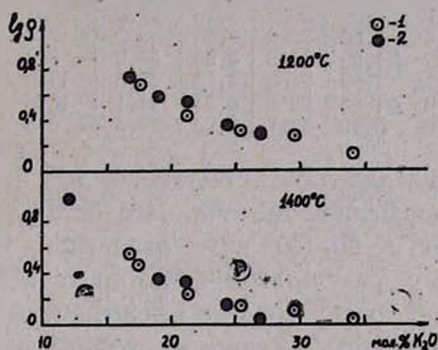


Рис. 2. 1—данные Бокриса и сотрудников; 2—наши данные.

В таблице 2 приведены значения коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  уравнений для расчета удельной электропроводности стекол в расплавленном состоянии:

$$\lg \chi = A - B/T \quad (1)$$

$$\lg \chi = a + bT + cT^2 \quad (2)$$

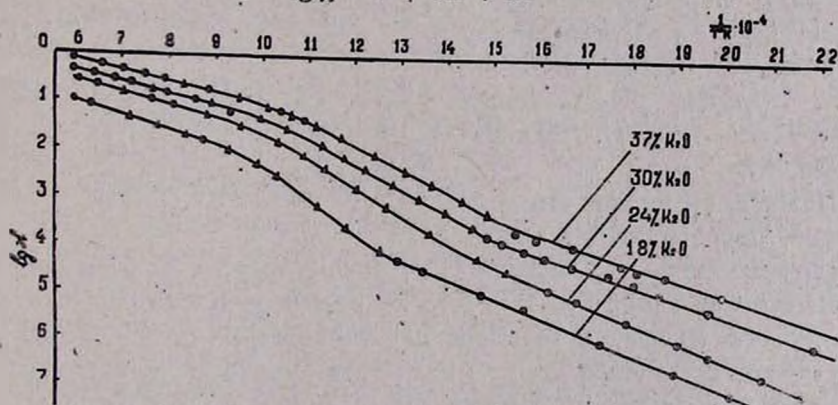
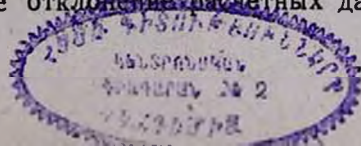


Рис. 3.

Необходимо отметить, что уравнение (2) дает лучшую сходимость с экспериментальными данными: среднее отклонение расчетных данных Известия XVII, 6–2



от экспериментальных составляет 4,6% для уравнения (1) и 1,5% для уравнения (2).

Таблица 2

Значения коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $a$ ,  $b$  и  $c$ 

| №№<br>стекло | $A$  | $B$  | $-a$ | $b \cdot 10^{-4}$ | $-c \cdot 10^{-9}$ |
|--------------|------|------|------|-------------------|--------------------|
| 105          | 0,72 | 2885 | 5,24 | 39,8              | 865                |
| 106          | 0,96 | 2538 | 4,72 | 42,6              | 1065               |
| 107          | 1,01 | 2385 | 7,78 | 92,0              | 2931               |
| 108          | 1,00 | 2308 | 3,83 | 33,2              | 744                |
| 109          | 1,23 | 2346 | 3,93 | 37,2              | 884                |
| 109a         | 1,06 | 2100 | 4,16 | 42,8              | 1150               |
| 110          | 1,25 | 2250 | 4,01 | 41,1              | 1066               |
| 110a         | 0,90 | 1667 | 2,93 | 28,5              | 678                |

## Обсуждение результатов

Изменение хода кривой  $\lg \chi - 1/T$  отражает структурные превращения, происходящие в стекле при переходе его из твердого в высоковязкое, а затем в расплавленное состояние. В исследованных стеклах совпадение температуры первого изгиба с рассчитанным  $t_g$  имеет место

лишь для двух стекол (№ 105 и № 106) со сравнительно меньшим содержанием щелочи. Для остальных стекол температура первого изгиба на 30–40° ниже расчетного  $t_g$ . Эта разность является, по-видимому, результатом некоторого перемещения кривой первого изгиба вследствие того, что, как отмечено выше, данные для твердого состояния в этом интервале получаются несколько заниженными.

С точки зрения нахождения связи между диаграммой равновесия и физико-химическими свойствами стеклообразных систем представляется интересным сопоставление температур первого и второго изгибов кривой  $\lg \chi - 1/T$  с температурами солидуса и ликвидуса соответствующих составов. Отметим, что температуры изгибов на политерме электропроводности для нестеклообразующих систем с успехом применялись для обнаружения точек солидуса и ликвидуса [6]. В таблице 3 сопоставлены температуры солидуса и ликвидуса для соответствующих составов стекол с температурами первого и второго изгибов; при этом за температуру второго изгиба принималась та, выше которой соотношение  $\lg \chi - 1/T$  принимает прямолинейный характер.

Таблица 3

| №№<br>стекло | $t$ в °C          |                   |          |                |
|--------------|-------------------|-------------------|----------|----------------|
|              | первого<br>изгиба | второго<br>изгиба | солидуса | ликви-<br>дуса |
| 105          | 530               | 856               | 770      | 1280           |
| 106          | 505               | 838               | 770      | 960            |
| 107          | 455               | 821               | 770      | 775            |
| 108          | 445               | 780               | 740      | 760            |
| 109          | 441               | 721               | 740      | 795            |
| 110          | 430               | 727               | 740      | 915            |

Из таблицы видно, что температура первого изгиба ниже температуры солидуса на 250–315°; кроме того, с повышением содержания окиси калия имеет место непрерывное понижение температуры первого изгиба, в то время как температура солидуса (для соответствующих составов стекол) этой закономерности не подчиняется. Между температурами второго изгиба и ликвидуса нет соответствия: если температура падает от 1280° (стекло № 105) до 760° (стекло № 108), затем возрастает до 915° (стекло № 110), то температура второго изгиба с повышением содержания окиси калия в стекле непрерывно понижается (за исключением стекла № 110, где некоторое

повышение температуры второго изгиба обуславливается, по-видимому, повышением температуры ликвидуса).

Исследование зависимости проводимости калий-силикатных стекол от состава в твердом состоянии по данным Кузнецова и Мельниковой показывает наличие излома на изотермах логарифма удельной электропроводности, соответствующего тетрасиликату калия [3]. По данным Мазурина [4], такого излома нет. На рисунке 4 приведена изотерма логарифма удельного сопротивления для исследованных стекол при  $1200^\circ$ . Как видно из рисунка, „особых“ точек на приведенных изотермах не наблюдается.

Изменение  $\lg \chi$  от  $1/T$  в широком температурном интервале связано со структурными превращениями, происходящими в стекле при его переходе из твердого в расплавленное состояние. В твердом состоянии стекла проводимость определяется перескоком щелочного иона из одного положения равновесия в другое в межузельном пространстве неправильного и неподвижного кремнекислородного каркаса. Вблизи температуры  $t_g$  отдельные звенья кремнекислородного каркаса приобретают некоторую подвижность, в результате чего

происходят местные превращения наподобие конформационных, в особенности около щелочных ионов, где имеет место перераспределение полярных узлов. Следует полагать, что в этом температурном интервале проводимость стекла будет обусловлена и скоростью конформационных превращений, которая, как известно, связана с температурой также экспоненциальной зависимостью. В дальнейшем, с повышением температуры и переходом стекла в расплавленное состояние, происходит переключение ковалентных связей между кислородом и кремнием, частота которого увеличивается с повышением температуры. В расплавленном состоянии стекла тепловое движение оказывает нивелирующее влияние на многие виды межатомного взаимодействия и тем самым обуславливает отличие механизма движения электропроводящего иона от механизма его движения в высоковязком и твердом стекле. На различие механизма проводимости стекол в расплавленном и твердом состоянии указывали Евстропьев и Кобеко [7, 8].

Исходя из электролитического характера расплавленных стекол, структуру их можно рассматривать как состоящую из кремнекисло-

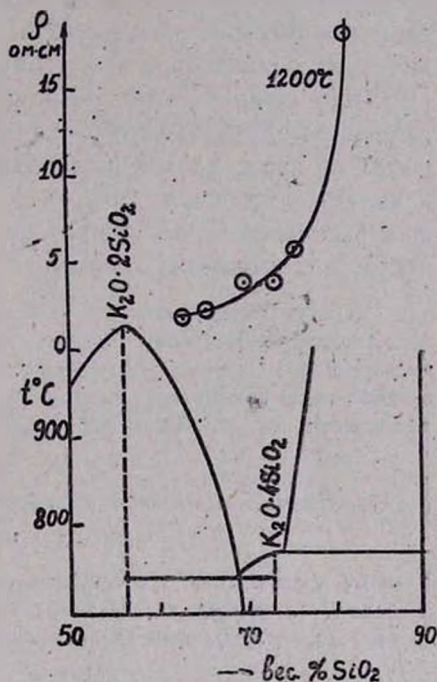


Рис. 4.

родных малоподвижных анионов и более подвижных металлических катионов. При этом, исходя из работ академика Белова и его школы [9], следует полагать, что основной единицей строения силикатных анионов в калиевых стеклах являются не тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , а диортогруппы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . Такое предположение о строении расплавленных калий-силикатных стекол вполне уместно, если вспомнить, что основные представления о наличии в стеклах цепочек, прослоек и трехмерных каркасов были высказаны на основании данных о структуре кристаллических силикатов и затем распространены на силикатные расплавы [10]. По данным электропроводности, к сожалению, нельзя сделать далеко идущих выводов о строении силикатных расплавов, в особенности по части кремнекислородной составляющей. По-видимому, это и является причиной того, что выводы о строении щелочно-силикатных расплавов Урнес делает не на основании данных электропроводности, а с помощью данных других методов исследования [11].

Наличие предполагаемых в структуре калий-силикатных стекол диортогрупп  $\text{Si}_2\text{O}_7$  должно существенным образом влиять на число мостовых и немостовых ионов кислорода. По Стевелсу [12], который исходит из наличия в стекле тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , среднее число немостовых кислорода  $X$  и среднее число мостовых кислорода  $Y$  вычисляется по следующим формулам:

$$X = 2R - 4 \quad Y = 8 - 2R \quad (3)$$

где  $R$  — среднее число ионов кислорода на один ион сеткообразователя

$$R = X + \frac{1}{2}Y \quad X + Y = 4 \quad (4)$$

Если же предполагать, что единицей сеткообразователя является диортогруппа  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , а через  $R$  обозначить число атомов кислорода, приходящихся на два иона сеткообразователя, то исходными уравнениями будут:

$$X + Y = 6 \quad X + \frac{1}{2}Y = R \quad (5)$$

откуда

$$X = 3R - 12 \quad Y = 18 - 3R \quad (6)$$

Из (5) и (6) вытекает, что при метасиликатном составе ( $2\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) среднее число мостовых кислорода  $Y = 0$ . Это означает, что начиная с метасиликатного состава мы имеем отдельные диортогруппы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , соединенные с помощью щелочных катионов. Однако это положение, по-видимому, необходимо распространить лишь на калий-силикатные стекла, так как для натрий-силикатных стекол при метасиликатном составе доказано существование цепочечной структуры [13]. Ионный радиус натрия, видимо, мал для образования диортогруппы; кроме того, здесь играет некоторую роль, вероятно, способность щелочных ионов к поляризации. Предположение о наличии диортогрупп  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , как единицы образования калий-силикатных стекол, лучше всего проверить на кристаллических калий-силикатах, однако мы не нашли в литературе новейших данных по структуре какого-либо кристаллического калий-силиката.

Преобразования, происходящие в стекле при переходе его из твердого в высоковязкое, затем в расплавленное состояние, обуславливают различные значения энтропии энергии активации электропроводящего иона, что и приводит к вышеуказанному изменению хода кривой  $\lg \chi - 1/T$ . Кобеко [8] и Мюллер [14] изменение температурного хода кривой  $\lg \chi - 1/T$  вблизи температуры  $t_g$  также объясняют изменением энтропийного члена. Изменение энтропийного члена при

переходе стекла из высоковязкого состояния в расплавленное можно показать с помощью формулы Бокриса и сотрудников [5]:

$$\Lambda = 3,62 \cdot 10^{19} \cdot z d^2 \exp(-\Delta H^+ / RT) \exp(\Delta S^+ / R) \quad (7)$$

В таблицах 4–6 приведены результаты расчетов энергетических величин уравнения (7) для трех из измеренных стекол.

Таблица 4  
Стекло № 106 (24 вес. % или 17 мол. %  $K_2O$ )

| t<br>в °C | $\Lambda$<br>в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\Delta H^+$<br>в ккал/моль | $\Delta S^+$<br>в кал/моль | $\Delta Z^+$<br>в ккал/моль |
|-----------|---------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 500       | 0,0430                                            | 26,51                       | 9,90                       | 18,85                       |
| 600       | 0,3135                                            | 26,51                       | 9,95                       | 17,82                       |
| 900       | 5,4443                                            | 11,60                       | -4,71                      | 17,12                       |
| 1000      | 7,9105                                            | 11,60                       | -4,84                      | 17,76                       |
| 1100      | 11,5089                                           | 11,60                       | -4,75                      | 18,12                       |
| 1200      | 15,2670                                           | 11,60                       | -4,76                      | 18,61                       |
| 1300      | 19,8299                                           | 11,60                       | -4,74                      | 19,05                       |
| 1400      | 24,5476                                           | 11,60                       | -4,75                      | 19,55                       |

Таблица 5  
Стекло № 108 (30 вес. % или 21,48 мол. %  $K_2O$ )

| t<br>в °C | $\Lambda$<br>в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\Delta H^+$<br>в ккал/моль | $\Delta S^+$<br>в кал/моль | $\Delta Z^+$<br>в ккал/моль |
|-----------|---------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 500       | 0,1255                                            | 23,31                       | 7,91                       | 17,19                       |
| 600       | 0,7269                                            | 23,31                       | 7,92                       | 16,39                       |
| 800       | 5,0964                                            | 10,55                       | -5,00                      | 15,91                       |
| 900       | 7,7522                                            | 10,55                       | -5,00                      | 16,41                       |
| 1000      | 11,0239                                           | 10,55                       | -5,00                      | 16,91                       |
| 1100      | 14,9771                                           | 10,55                       | -4,99                      | 17,40                       |
| 1200      | 19,8529                                           | 10,55                       | -4,95                      | 17,84                       |
| 1300      | 25,1542                                           | 10,55                       | -4,93                      | 18,30                       |
| 1400      | 31,8753                                           | 10,55                       | -4,86                      | 18,67                       |

Таблица 6  
Стекло № 110 (37 вес. % или 27,08 мол. %  $K_2O$ )

| t<br>в °C | $\Lambda$<br>в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\Delta H^+$<br>в ккал/моль | $\Delta S^+$<br>в кал/моль | $\Delta Z^+$<br>в ккал/моль |
|-----------|---------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 500       | 0,2504                                            | 22,28                       | 7,96                       | 16,12                       |
| 600       | 1,2968                                            | 22,28                       | 7,95                       | 15,33                       |
| 900       | 11,8471                                           | 10,28                       | -4,38                      | 15,42                       |
| 1000      | 17,204                                            | 10,28                       | -4,32                      | 15,78                       |
| 1100      | 22,864                                            | 10,28                       | -4,34                      | 16,24                       |
| 1200      | 29,075                                            | 10,28                       | -4,36                      | 16,71                       |
| 1300      | 36,877                                            | 10,28                       | -4,33                      | 17,10                       |
| 1400      | 44,705                                            | 10,28                       | -4,34                      | 17,54                       |

Из приведенных данных видно, что в высоковязком состоянии стекла теплота активации ( $\Delta H^+$ ) принимает большие значения по сравнению с расплавленным состоянием. В высоковязком состоянии энтропия ( $\Delta S^+$ ) положительна, а в расплавленном отрицательна. Благодаря этому свободная энергия активации ( $\Delta Z^+$ ) подвергается незначительному изменению и с переходом стекла из высоковязкого состояния в расплавленное практически остается постоянной. Перемена

знака  $\Delta S^+$  является своеобразным индикатором для обнаружения изменения механизма электропроводности. При этом физический смысл перемены знака  $\Delta S^+$  (вернее ее положительное значение) следует признать неясным и даже противоречащим тем положениям, которые заложены в основу не только вывода уравнения (7), но и теории переходного состояния. Здесь же отметим, что положительные значения  $\Delta S^+$  характерны для боратных [15] и некоторых боросиликатных стекол [16].

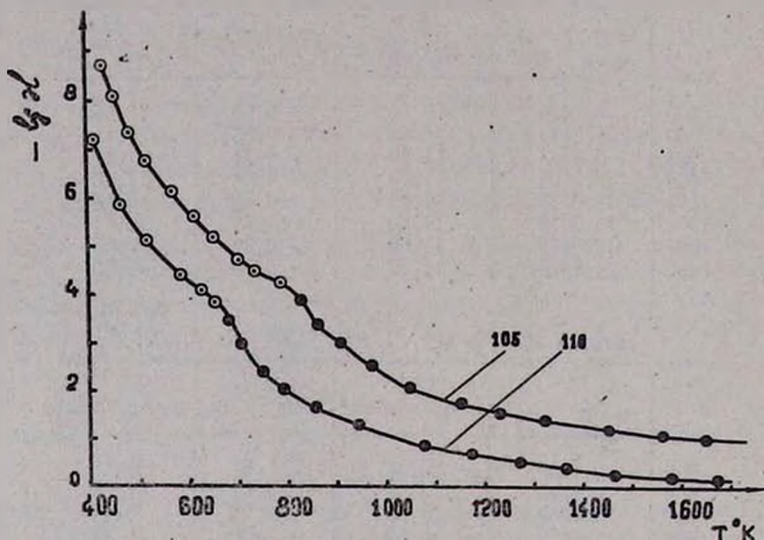


Рис. 5.

Резкое увеличение  $\lg \chi$  выше температуры первого изгиба на кривой  $\lg \chi - 1/T$  создает впечатление об увеличении его температурного коэффициента. Однако, как видно из рисунка 5, где приведен график  $\lg \chi - T$  для двух из исследованных стекол с минимальным (№ 105) и максимальным (№ 110) содержанием щелочного иона, логарифм удельной электропроводности имеет наибольший температурный коэффициент в твердом состоянии стекла (при низких температурах), а наименьший — в расплавленном состоянии; в интервале же высоковязкого состояния температурный коэффициент претерпевает сложные изменения, являющиеся, по-видимому, результатом тех превращений, о которых речь шла выше.

## Կ. Ա. Կոստանյան և Ծ. Հ. Խոզեկյան

ԼԱՅՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԻՆՏԵՐՎԱԼՈՒՄ  $K_2O-SiO_2$  ՍԻՍՏԵՄԻ  
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶՆՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Լայն ջերմաստիճանային ինտերվալում՝  $100^\circ$  մինչև  $1400^\circ$   $K_2O-SiO_2$  սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականության ուսումնասիրումը (ապակիների բաղադրությունները բերված են 1 աղյուսակում) ցույց է տալիս, որ  $\lg \chi - 1/T$  գրաֆիկում ապակու կարծր. բարձրամոդուլի և հալված վիճակները արտահայտվում են երեք սահուն, իրար անցնող ուղիներով (նկ. 3)։ 2-րդ աղյուսակում բերված են (1) և (2) հավասարումների հաստատունների արժեքները հալված վիճակի համար։

Ցույց է տրված, որ ապակիների  $\lg \chi - 1/T$  ուղիների խոտորման ջերմաստիճանները չեն համընկնում քննարկվող սիստեմի համապատասխան բաղադրությունների սուլիդուսների և լիկվիդուսների ջերմաստիճաններին։

$\lg \chi - 1/T$  կորի փոփոխությունները կապված են այն կառուցվածքային փոփոխությունների հետ, որոնք տեղի են ունենում ապակում, երբ վերջինս կարծր վիճակից անցնում է բարձրամոդուլի և հալված վիճակների։

Հալված վիճակում ապակու սիլիցիում-թթվածնային կմախքը մասնակիորեն տրոհվում է ծանրաշարժ սիլիցիում-թթվածնային անիոնների, որոնցում հիմնական կառուցվածքային միավորը  $Si_2O_7$  դիօքսոդիմերն են։

Ապակու բարձրամոդուլի վիճակում, երբ սիլիցիում-թթվածնային կապերը պաղպղակա՞ն են ենթարկվում, հնարավոր են դառնում միայն կոնֆորմացիոն փոփոխությունները, որոնք որոշիչ դեր են կատարում  $K$ -իոնի շարժման ժամանակ։ Կարծր վիճակում  $K$ -իոնը էլեկտրական դաշտի ազդեցության տակ կողմնորոշված «թռիչք» է կատարում հավասարակշռության մի վիճակից մյուսը։

Ստացված տվյալների մշակումն ըստ ռեակցիաների բացարձակ արագության տեսության ցույց է տալիս, որ  $\Delta S''$ -ը հալված վիճակի համար բացասական է, իսկ բարձրամոդուլի վիճակի համար՝ դրական, մինչդեռ ակտիվացման ազատ էներգիան՝  $\Delta Z''$ -ը շատ քիչ փոփոխության է ենթարկվում (տես աղյուսակներ 4, 5 և 6)։

Միևնույն ժամանակ, ինչպես երևում է 5 նկարից, որտեղ բերված է  $\lg \chi - T$  կորը, էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային գործակիցն ամենից ազելի մեծ նշանակություն ունի ապակու կարծր վիճակում և ամենից ազելի փոքր՝ հալված վիճակում։

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Falda, Sprechsaal 82, 769, 789, 810, 831, 853 (1927); К. А. Костяняк, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 161 (1957); О. В. Мазурин, Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета 29, 72 (1954); В. Н. Боричева, Канд. диссертация, Ленинград, 1956.
2. С. А. Щукарев, Р. Л. Мюллер, ЖФХ 1, 625 (1930).
3. А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, ЖТФ 24, 1204 (1950).

4. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла. ЛТИ, Ленинград, 1962.
5. J. O'M. Bockris, S. A. Kitchenner, I. Ignatowich, I. M. Tomlinson, Trans. Farad. Soc. 48, 75 (1952).
6. T. Bäck, A. Ölander, Acta Chem. Scand. 9 (8), 1350 (1955); А. И. Манаков, О. А. Есин, Б. М. Лепинских, ЖНХ 7 (9), 2220 (1962).
7. К. С. Евстропьев, Физико-химические свойства тройной системы окись натрия—окись свинца—кремнезем (сборник). АН СССР, Москва—Ленинград, 1949.
8. П. П. Кобеко, Аморфные вещества. АН СССР, Москва—Ленинград, 1952.
9. Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. АН СССР, Москва, 1961.
10. G. Hägg, J. Chem. Phys. 3, 42, 363 (1935).
11. S. Urnes, The Glass Industry 6, 237 (1959).
12. Дж. Стивелс, Электрические свойства стекла. ИЛ, Москва, 1961.
13. В. В. Тарасов, Новые вопросы физики стекла. Гостройиздат, Москва, 1959.
14. Р. Л. Мюллер, ЖТФ 25, 276 (1955).
15. К. А. Костянян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 3 (1963).
16. К. А. Костянян, Э. М. Аветисян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 117 (1963).