

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.311+546.45+546.46+546.431+666.112.2

Влияние окислов бериллия, магния и бария
 на электропроводность расплавленных стекол

К. А. Костанян и К. С. Саакян

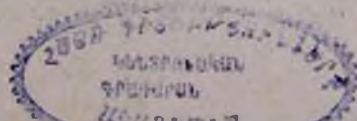
Изучено влияние окислов бериллия, магния и бария на электропроводность расплавленных натрий-силикатных стекол. Показано, что влияние вышеупомянутых окислов на электропроводность небольшое и во многих случаях ее практически можно определить, исходя из концентрации иона натрия в стекле.

Исследование влияния различных окислов на электропроводность расплавленных стекол представляет практический и теоретический интерес.

Было показано [1], что в натрий-кальций-силикатных, а также натрий-кальций-алюмосиликатных стеклах окислы кальция, магния и алюминия в температурном интервале 1100—1400°C практически не влияют на проводимость этих стекол, и их электропроводность определяется содержанием окиси натрия. На электропроводность расплавленных стекол в указанном интервале температур заметного влияния не оказывают также и окислы кадмия и цинка [2]. Согласно исследованиям Евстропьева, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ основным компонентом, определяющим электропроводность этих стекол в расплавленном состоянии, также является окись натрия [3].

В настоящей статье приводятся данные по влиянию окислов бериллия, магния и бария на электропроводность расплавленных натрий-силикатных стекол. Необходимость такого исследования диктуется общими соображениями о влиянии окислов двухвалентных металлов на электропроводность расплавленного стекла. С этой точки зрения исследуемые окислы представляют определенный интерес, если иметь ввиду разность их ионных радиусов (Be^{+2} —; Mg^{+2} —; Ba^{+2} —) и существование определенной связи между ионным радиусом двухвалентных металлов и их влиянием на электропроводность стекол в твердом состоянии [4].

Варка стекол и методика измерения удельной электропроводности расплавленных стекол приведены в работах [1] и [2]. Измерения производились в температурном интервале 1000—1400°C. В таблицах 1—3 приведены составы исследованных стекол (анализы показали удовлетворительное согласие с синтетическими данными), а в таблице 4 — значения постоянных A , B , α , β и γ уравнений:



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

$$\lg x = \alpha + \beta T + \gamma T^2. \quad (2)$$

Таблица 1

Составы бериллиевых стекол

№№ стекол	С о с т а в					
	в мол. %			в вес. %		
	Na ₂ O	BeO	SiO ₂	Na ₂ O	BeO	SiO ₂
Be-1	25,0	15,0	60,0	28,05	6,79	65,16
Be-2	20,0	15,0	65,0	22,48	6,80	70,72
Be-3	15,0	15,0	70,0	16,89	6,82	76,29
Be-4	25,0	10,0	65,0	27,19	4,39	68,42
Be-5	20,0	10,0	70,0	21,79	4,40	73,81
Be-6	15,0	10,0	75,0	16,37	4,40	79,23
Be-7	25,0	5,0	70,0	26,38	2,13	71,49
Be-8	20,0	5,0	75,0	21,14	2,13	76,73
Be-9	15,0	5,0	80,0	15,88	2,14	81,98
Be-10	30,0	15,0	55,0	33,60	6,78	59,62
Be-11	30,0	10,0	60,0	32,57	4,38	63,05
Be-12	30,0	5,0	65,0	31,61	2,12	66,27

Таблица 2

Составы магниевых стекол

№№ стекол	С о с т а в					
	в мол. %			в вес. %		
	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	SiO ₂
Mg-1	25,0	15,0	60,0	26,94	10,50	62,56
Mg-2	20,0	15,0	65,0	21,59	10,52	67,89
Mg-3	15,0	15,0	70,0	16,22	10,54	73,24
Mg-7	25,0	5,0	70,0	26,04	3,39	70,57
Mg-8	20,0	5,0	75,0	20,87	3,39	75,74
Mg-9	15,0	5,0	80,0	15,68	3,40	80,92

При пользовании приведенными постоянными следует учесть, что температурный интервал приложимости этих постоянных равен 1100—1400°. В таблице 4 приведен также средний процент отклонений расчетных величин удельной электропроводности по сравнению с экспериментальными данными*. Как видно из приведенных данных,

* Расчеты коэффициентов уравнений (1) и (2) и средних процентов ошибок были произведены на счетно-вычислительной машине „Раздан-2“ в Вычислительном Центре АН АрмССР и Ереванского государственного университета.

Таблица 3

Составы бариевых стекол

№ стекла	С о с т а в					
	в мол. %			в вес. %		
	Na ₂ O	BaO	SiO ₂	Na ₂ O	BaO	SiO ₂
Ba-1	25,0	15,0	60,0	20,81	30,87	48,32
Ba-2	20,0	15,0	65,0	16,66	30,92	52,42
Ba-3	15,0	15,0	70,0	12,52	30,96	56,52
Ba-4	25,0	10,0	65,0	22,19	21,96	55,85
Ba-5	20,0	10,0	70,0	17,79	21,99	60,23
Ba-6	15,0	10,0	75,0	13,36	22,02	64,62
Ba-7	25,0	5,0	70,0	23,78	11,77	64,45
Ba-8	20,0	5,0	75,0	19,06	11,78	69,16
Ba-9	15,0	5,0	80,0	14,32	11,80	73,88

Таблица 4

Стекло	Средн. % отклон. от эксперимент. данных		Значения постоянных				
			уравнения (1)		уравнения (2)		
	по уравнению (2)	(1)	A	B	α	$\beta \times 10^{-4}$	$\gamma \times 10^{-5}$
Mg-1	2,97	6,63	1,505	2748,1	-9,1887	10,926	3,3381
Mg-2	0,89	1,48	1,055	2204,0	-4,6720	4,734	1,2609
Mg-3	0,71	0,77	0,924	2461,8	-4,3161	3,7023	0,8680
Mg-7	0,50	2,58	1,083	1996,5	-4,6208	5,0341	1,4102
Mg-8	0,70	1,21	0,973	2229,6	-4,9488	5,0339	1,3843
Mg-9	0,71	0,81	0,921	2502,9	-3,5972	2,6263	0,4851
Ba-1	0,78	2,05	0,761	1664,8	-4,6075	5,1021	1,5069
Ba-2	0,82	0,57	1,010	2256,3	-4,6007	4,5324	1,1963
Ba-3	0,77	0,87	1,337	3241,8	-5,1765	4,3383	0,9577
Ba-4	1,59	1,74	1,167	2364,3	-2,9623	2,2838	0,3887
Ba-5	1,13	1,60	1,413	2873,4	-5,9086	6,0114	1,6037
Ba-6	0,46	0,55	1,185	2876,8	-5,6398	5,2967	1,3482
Ba-7	5,10	0,33	1,513	2647,6	-6,8085	7,6835	2,2013
Ba-8	1,57	2,11	1,112	2356,1	-6,4120	6,9543	1,9807
Ba-9	2,00	1,97	1,073	2798,7	-3,2397	1,8526	0,1466
Be-1	6,10	7,43	1,209	2127,8	-5,0920	5,6701	1,6084
Be-2	0,93	2,85	1,228	2437,5	-5,6361	5,9308	1,6258
Be-3	0,54	1,03	0,953	2569,6	-5,8307	5,6611	1,5162
Be-4	12,79	13,86	1,168	2193,7	-2,9256	2,4937	0,4937
Be-5	0,91	1,36	1,117	2274,8	-4,3407	4,2675	1,0917
Be-6	1,10	1,11	0,903	2462,3	-5,4896	5,2925	1,4127
Be-7	9,54	13,51	0,986	1842,6	-6,9702	8,4765	2,6544
Be-8	2,56	2,53	1,111	2301,7	-4,3417	4,2280	1,0781
Be-9	0,52	1,24	1,160	2945,8	-6,7218	6,6393	1,7919
Be-10	5,56	6,73	1,273	2087,3	-3,3742	3,4340	1,8419
Be-11	11,13	8,99	0,825	1386,1	-3,3941	3,9242	1,1516

средний процент отклонений от экспериментальных данных удельной электропроводности расплавленных стекол лишь в некоторых случаях превышает 10% и для большинства стекол находится в пределах 1—5%. Из таблицы 4 видно также, что уравнение (2) дает несколько лучшую сходимость данных; однако, учитывая в уравнении наличие трех постоянных, предпочтение в данном случае, по-видимому, необходимо отдать уравнению (1), которое, кроме того, теоретически обосновано. Величина постоянной A уравнения (1) для расплавленных стекол обычно колеблется от 0,7 до 3,0, в зависимости от состава стекла. Для боратных стекол A имеет повышенные значения. Из таблицы 4 видно, что значения постоянной для исследованных стекол колеблются в пределах 0,76—1,51. Значения другой постоянной уравнения (1) — B для исследованных стекол имеют несколько повышенные значения по сравнению с цинковыми и кадмиевыми стеклами [2].

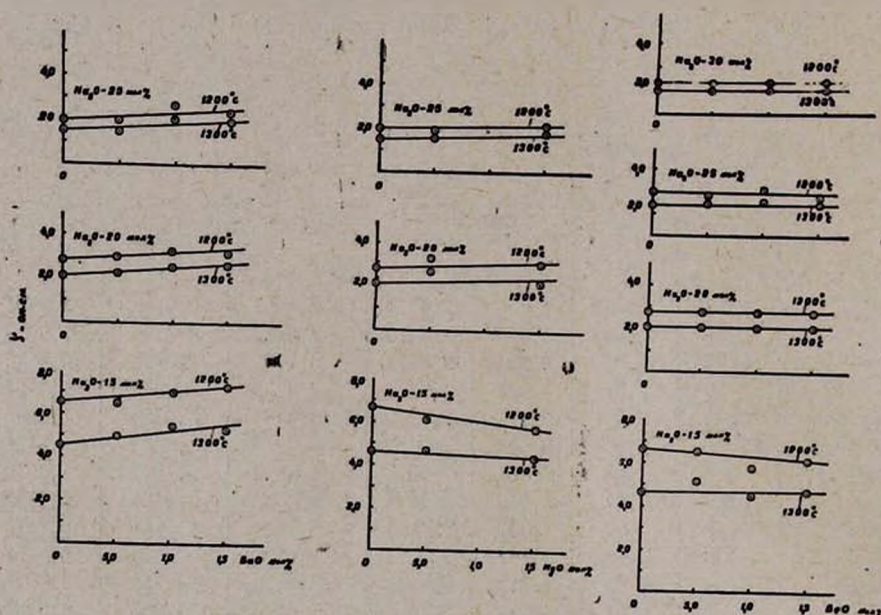


Рис. 1. Изотермы (1200 и 1300°C) удельных сопротивлений натрий-бериллий-силикатных, натрий-магний-силикатных и натрий-барий-силикатных стекол в зависимости от содержания окиси натрия и окислов двухвалентных ионов.

На рисунке 1 приведены изотермы (при 1200 и 1300°) удельных сопротивлений исследованных стекол при различных содержаниях окиси натрия в зависимости от содержания двухвалентного окисла. Как видно из приведенного рисунка, эти изотермы идут почти параллельно оси абсцисс, что указывает на практически незначительное влияние исследованных окислов на электропроводность этих стекол. Здесь, как и в предыдущих случаях [1—3], мы можем констатировать, что основным компонентом, определяющим электропроводность расплавленных стекол, является содержание окиси натрия в стекле.

Некоторое снижение влияния исследованных двухвалентных окислов на электропроводность расплавленного стекла наблюдается при повышении содержания окиси натрия в стекле, а также при повышении температуры. Это обстоятельство более четко выражается у бериллиевых и магниевых стекол. На рисунке 2 приведена зависимость удельного сопротивления исследованных стекол от концентрации иона натрия. На этом же рисунке приведены данные и для других стекол — натрий-силикатных, натрий-кадмий-силикатных и натрий-кальций-силикатных. Как видно из рисунка, зависимость удельного сопротивления от концентрации иона натрия у всех приведенных стекол носит общий характер. Обращает на

себя внимание тот факт, что данные натрий-силикатного стекла занимают крайнее нижнее положение среди приведенных на рисунке 2 данных. Это говорит о том, что при одинаковой концентрации иона натрия введение в состав натрий-силикатного стекла двухвалентного иона ведет к некоторому увеличению сопротивления стекла. Из работ

Мазурина известно, что в твердом состоянии стекла введение двухвалентных окислов приводит к увеличению сопротивления стекла в некоторой закономерной зависимости от ионного радиуса двухвалентного катиона [4]. Получение аналогичной закономерности в расплавленных стеклах, по-видимому, чрезвычайно затруднительно в силу незначительной величины этого эффекта при высоких температурах, часто лежащей в пределах ошибок опытов. Приведенная на рисунке 2 кривая также свидетельствует о преимущественной зависимости удельного сопротивления расплавленных стекол от концентрации окиси натрия (иона натрия).

В таблице 5 приведены некоторые энергетические величины, рассчитанные по формуле Бокриса и сотрудииков [5]. Из приведенных данных видно, что для исследованных стекол ΔZ^+ колеблется в пределах 71,0—82,0 кдж/моль, т. е. имеет такую же величину, как и натрий-кадмий-силикатные (66,0—77,0 кдж/моль) и натрий-цинк-силикатные (65,0—76,0 кдж/моль) стекла [2]. Из таблицы видно, что ΔS^+ для исследованных стекол отрицательна, что характерно вообще для силикатных стекол. Приведенное сравнение величин ΔZ^+ и ΔS^+ показывает, что замена одного двухвалентного окисла другим в силикатных стеклах не приводит к изменению механизма электропроводности стекол. В таблице 5 приведены также значения постоянных A и B уравнения (1), фактор подвижности Мюллера P_s и энергетическая величина Ψ_ϕ [6].

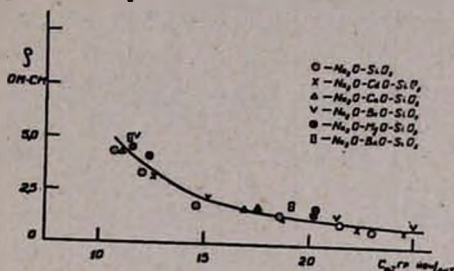


Рис. 2. Изотерма зависимости удельного сопротивления от концентрации иона натрия в различных стеклах

Таблица 5

Значения некоторых энергетических величин для исследованных стекол при 1300 °C

Стекло	Уд. электро- провод, при 1300°C $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Уд. вес при 1300°C $\text{г}/\text{см}^3$	Конц. ионов натрия $\times 100$ $\text{г}/\text{моль}/\text{см}^3$	Эквив. электропр. $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	A_{10}	B	P_3	$\psi_{\text{ф}}$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔH $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔZ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔS $\frac{\text{дж}}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{C}}$
Mg-1	0,555	2,33	2,03	27,4	1,505	2748,1	3,197	105,10	52,55	74,73	-14,1
Mg-3	0,288	2,36	1,23	18,5	0,924	2461,8	2,828	94,16	47,08	80,74	-21,4
Mg-7	0,645	2,39	2,01	32,0	1,083	1996,5	2,776	76,37	38,19	73,43	-22,4
Mg-9	0,215	2,28	1,15	18,7	0,921	2502,9	2,874	95,74	47,87	80,59	-20,8
Be-1	0,690	2,35	2,13	32,4	1,209	2127,8	2,880	81,39	40,69	73,25	-20,7
Be-10	0,910	2,31	2,50	36,4	1,273	2087,3	2,870	79,84	39,92	71,69	-20,2
Be-9	0,196	2,28	1,17	16,8	1,160	2945,8	3,078	112,68	56,34	82,14	-16,4
Ba-1	0,50	2,84	1,91	26,2	0,761	1664,8	2,480	63,68	31,84	70,04	-28,1
Ba-3	0,19	2,90	1,17	16,35	1,337	3241,8	3,268	124,00	62,00	82,30	-12,9
Ba-7	0,67	2,49	1,91	35,0	1,513	2647,6	3,230	101,30	50,65	72,20	-13,7
Ba-9	0,20	2,46	1,14	17,5	1,073	2798,7	3,012	107,05	53,53	81,37	-17,7

Ереванский научно-исследовательский
институт химии Министерства
химической промышленности СССР

Поступило 1 IX 1965

ԲԵՐԻԼԻՈՒՄԻ, ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ԵՎ ԲԱՐԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԼՎԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Կ. Ս. ԿՈՍՏՅԱՆԻ և Կ. Ս. ՍԱԿՅԱՆԻ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է բերիլիումի, մագնեզիումի և բարիումի օքսիդների ազդեցությունը նատրիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա 1100—1400° ջերմաստիճանային միջակայքում (ապակիների բաղադրությունները բերված են 1, 2 և 3 աղյուսակներում):

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը ջերմաստիճանային կախումը կարելի է արտահայտել (1) և (2) բանաձևերի օգնությամբ: Այդ բանաձևերի գործակիցների արժեքները, ինչպես նաև այդ բանաձևերով հաշված տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունների արժեքների շեղումը փորձնական տվյալներից (տոկոսներով) տրված է 4 աղյուսակում: 1 նկարում բերված իզոթերմերը ցույց են տալիս, որ բերիլիումի, մագնեզիումի և բարիումի օքսիդները չնչին ազդեցություն են թողնում հալված ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա: Հալված ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը որոշվում է ապակու մեջ նատ-

րիումի օքսիդի պարունակութիւամբ, որը ցուլց է աալիս նաե 2 նկարում բեր-
ված կորը:

Ստացված արդունքներն անցման վիճակի տեսութիւն բանաձևերով
մշակելով ցուլց է տրված, որ ինչպես ալլ սիլիկատալին ապակիների համար,
ալնպես էլ ուսումնասիրված ապակիների դեպքում ակտիվացման էներգիան՝
 ΔS , բացասական է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костянян, К. С. Саакян, О. К. Геокчян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 357 (1964).
2. К. А. Костянян, Э. М. Аветисян, Арм. хим. ж., 19, 330 (1966).
3. К. С. Евстропьев, Сб. „Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия—окись свинца—кремнезем“. Под ред. акад. И. В. Гребенщикова. АН СССР. Москва—Ленинград, 1949.
4. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла. ЛТИ, Ленинград, 1962.
5. J. O'M. Bockris, S. A. Klitchner, I. Ignatowicz, J. M. Tomlinson, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
6. Р. Л. Мюллер, ФТТ, 2, 1333 (1960).