ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 9, 1975

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.11.2

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ КАДМИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТАНЯН и Г. Т. ШАХМУРАДЯН

Поступило 12 XI 1973

Исследовано влияние окиси кадмия на электропроводность литий-, натрий- и калий-силикатных стекол в интервале 500—1300°. Показано, что влияние окиси кадмия на электропроводность зависит от вида щелочного окисла в исходном стекле, концентрации щелочного окисла и окиси кадмия. На основании изменения коэффициентов A и B простого экспоненциального уравнения показано участие ионов кадмия в процессе проводимости.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 13.

Имеющиеся в литературе сведения по влиянию окиси кадмия на физико-химические свойства щелочно-силикатных стекол весьма скудные. Данные по влиянию окиси кадмия на электропроводность расплавленных щелочно-силикатных стекол имеются в [1—3], однако они не дают полного представления о закономерностях этого влияния в широких интервалах изменения концентрации окиси кадмия.

Настоящая работа проведена с целью определения влияния окиси кадмия на электропроводность щелочно-силикатных стекол в расплавленном состоянии в широкой области изменения концентрации окиси кадмия, что дает возможность полнее выявить роль иона кадмия в процессе проводимости.

Изучение систем Li_2O—CdO—SiO_2, Na_2O—CdO—SiO_2 и K_2O—CdO—SiO_2 показало, что стеклообразование в них имеет место при различных содержаниях щелочного окисла [4], что затрудняет сравнительную оценку влияния окиси кадмия на физико-химические свойства щелочно-силикатных стекол, составы которых приведены в табл. 1.

Как видим, при одинаковых концентрациях щелочного окисла (15 и 20 мол.%) в литиевых стеклах минимальная концентрация окиси кадмия составляет 30, а в натриевых и калиевых—5 мол.%.

Стекла варились из кварцевого песка и химически чистых карбонатов в силитовых печах в кварцевых и корундовых тиглях. Методика измерения удельной электропроводности приведена в [5]. Химический

анализ некоторых стекол показал удовлетворительное согласие с синтетическими данными.

Таблица 1

Составы исследованных стекол, мол. %

Стекло	Li_2O	Na_2O	K_2O	CdO	SiO_2
7-Li	15	—	—	35	50
8-Li	15	—	—	40	45
9-Li	15	—	—	45	40
16-Li	20	—	—	30	50
17-Li	20	—	—	35	45
1-Na	—	15	—	5	80
2-Na	—	15	—	10	75
3-Na	—	15	—	15	70
4-Na	—	15	—	20	65
5-Na	—	15	—	25	60
6-Na	—	15	—	30	55
8-Na	—	15	—	40	45
10-Na	—	15	—	50	35
11-Na	—	20	—	5	75
12-Na	—	20	—	10	70
13-Na	—	20	—	15	65
14-Na	—	20	—	20	60
15-Na	—	20	—	25	55
16-Na	—	20	—	30	50
1-K	—	—	15	5	80
2-K	—	—	15	10	75
3-K	—	—	15	15	70
4-K	—	—	15	20	65
5-K	—	—	15	25	60
11-K	—	—	20	5	75
12-K	—	—	20	10	70
13-K	—	—	20	15	65
14-K	—	—	20	20	60

Сравнение наших данных по удельному сопротивлению стекол с литературными показывает их хорошее соответствие (табл. 2).

На рис. 1 показана зависимость удельной электропроводности исследованных стекол от состава. Как видим, введение окиси кадмия в состав щелочно-силикатных стекол оказывает различное влияние на проводимость стекол. Данные для более низких температур для литиевых стекол не приведены вследствие их кристаллизации. В литиевых стеклах при высоких температурах имеется тенденция к повышению проводимости. Если учесть значительную концентрацию ионов кадмия,

это обстоятельство можно объяснить участием ионов кадмия в процессе проводимости.

Таблица 2

T, °C	Удельное сопротивление, ом·см					
	мол. %				вес. %	
	Na_2O—15,0 SiO_2—85,0	Na_2O—15,0 SiO_2—85,0 [6]	K_2O—15,0 SiO_2—85,0	R_2O—15,0 SiO_2—85,0 [6]	Na_2O—19,4 CdO—10,05 SiO_2—70,55	Na_2O—20,0 CdO—7,0 SiO_2—72,5 [1]
900	12,3	11,5	32,4	28,4	6,4	—
1000	9,3	8,5	19,5	19,0	4,4	4,3
1100	7,4	6,8	12,6	12,9	3,2	3,4
1200	6,2	6,0	9,3	9,3	2,7	2,6
1300	5,1	4,4	7,2	7,1	2,4	2,3

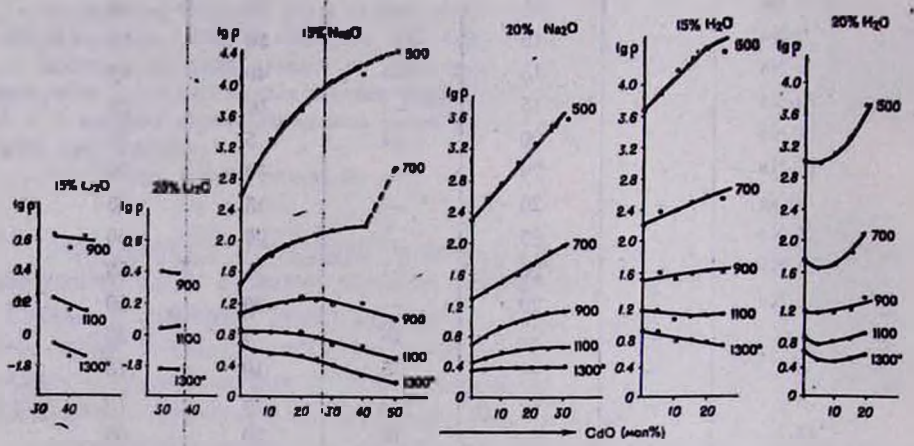

Рис. 1. Зависимость lg ρ от содержания окиси кадмия в системах Li_2O—CdO—SiO_2, Na_2O—CdO—SiO_2, K_2O—CdO—SiO_2.

Характер влияния окиси кадмия на электропроводность натрий-силикатных стекол сложен и зависит от содержания окиси натрия и температуры. Окись кадмия при высоких температурах либо повышает проводимость, либо влияет очень незначительно, а при сравнительно низких температурах (ниже 900—800°) приводит к сильному снижению проводимости. Выше 1100° влияние CdO на электропроводность расплавленных стекол с содержанием 20 мол. % Na_2O незначительно, в то время как при 15 мол.% Na_2O проводимость повышается, причем не монотонно. Резкое повышение проводимости наблюдается при добавлении первых порций окиси кадмия и при ее содержании более 20 мол.%. Сходная картина наблюдается и в калиевых стеклах. Ниже 800° имеет место снижение проводимости, а в расплавах выше 1100° введение окиси кадмия

приводит к повышению проводимости. При этом в стеклах с 15 мол. % K_2O это повышение происходит почти монотонно; в стеклах с 20 мол.% K_2O первые порции CdO сильно повышают проводимость, а дальнейшее увеличение CdO даже приводит к некоторому ее снижению (рис. 1).

В [1] приведены результаты исследования по измерению электропроводности расплавленных натрий-кадмий-силикатных стекол, где содержание Na_2O меняется от 17 до 30, а CdO—от 7 до 15 вес. %. Введение окиси кадмия в состав натрий-силикатного стекла оказывает незначительное влияние на сопротивление расплавленного стекла. Более заметное влияние наблюдается при сравнительно низких содержаниях Na_2O (17,0%), когда введение CdO приводит к повышению проводимости. Аналогичная картина наблюдается и нами.

Обычно при интерпретации влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость щелочно-силикатных стекол в расплавленном состоянии мы исходим из двух факторов—поляризационного торможения по Евстропьеву-Мазурину и участия двухвалентных ионов в процессе проводимости. При этом с увеличением ионного радиуса катионов увеличивается поляризационное торможение, следовательно, в литиевых стеклах мы должны ожидать большего участия иона кадмия в процессе проводимости, чем в калиевых. Это явление имеет место и для исследованных стекол. На графиках зависимости сопротивления расплавленных щелочно-кадмиево-силикатных стекол от концентрации щелочного иона кривые для литиевых стекол всегда лежат ниже кривой для чистых литий-силикатных расплавов (рис. 2). Участие ионов двухвалентных металлов в процессе проводимости должно найти свое отражение и в значениях постоянных A и B экспоненциального уравнения

$$\lg \varkappa = A_\varkappa - \frac{B}{T}, \qquad (1)$$

т. к. фактически при увеличении концентрации окиси кадмия должен происходить переход от щелочной проводимости к бесщелочной. Сравнение значений постоянных A и B, полученных нами и в [6, 9—11, 13], для щелочных и бесщелочных стекол однозначно показывает, что постоянная B для бесщелочных стекол больше, чем для щелочных, несмотря на сравнительно высокие значения этого коэффициента у литиево- и калиево-силикатных расплавов. Аналогичную закономерность можно констатировать для коэффициента $A_\varkappa$ (выраженную однако менее четко), а также боратных и германатных стекол.

Таким образом, приведенные данные показывают, что величины постоянных $A_\varkappa$ и B в уравнении (1) могут служить «индикаторами», указывающими на характер проводимости расплавленного стекла (щелочной и бесщелочной).

В [12] показано, что введение окислов магния и кальция в натрий- и калий-силикатные стекла сопровождается повышением энергии активации электропроводности расплава. Сходные закономерности наблюдаются и в [6].

Внимательное рассмотрение [6], в которой приведены значения постоянных A_x, B и энергии активации электропроводности исследованных расплавленных стекол, показывает, что по мере увеличения содержания CdO происходит возрастание значений указанных постоянных, и это по-видимому, связано с участием ионов кадмия в процессе проводимости расплавленного стекла.

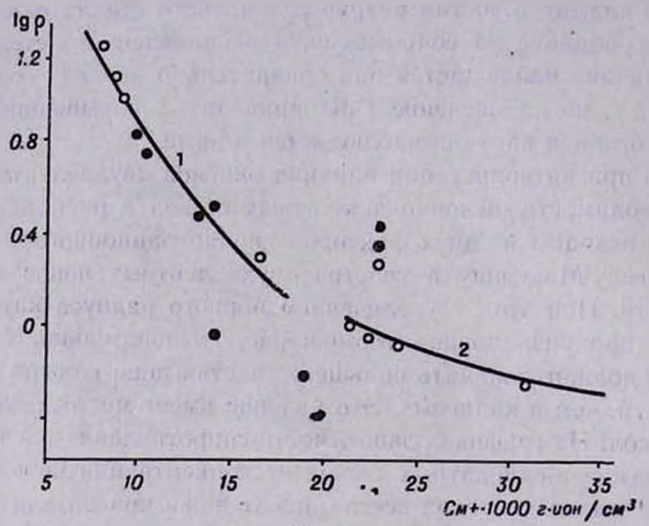

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления стекол $K_2O—CdO—SiO_2$ (1) и $Li_2O—CdO—SiO_2$ (2) от концентрации ионов калия и лития при 1300°. Кривые соответствуют стеклам $K_2O—SiO_2$ и $Li_2O—SiO_2$ [6]. ●—K_2O, ⊙—Li_2O—наши данные, ○—данные работ [6].

При расчете теоретических значений A_x^m для стекол с большим содержанием двухвалентного иона A_x может быть значительным. Поэтому в [7] предложено рассчитать A_x по аддитивному уравнению

$$A_x^m = aA_{x_{(Me^+)}} + (1-a)\,A_{x_{(Me^+)}}, \qquad (2)$$

где α--в первом приближении весовая доля общего содержания металлических окислов.

Исходя из уравнения

$$\lg = 3{,}83 + 2\lg Z + \lg[Me] \text{ [8]}, \qquad (3)$$

можно написать:

$$A_{x_{(Me^+)}} = 3{,}83 + \lg[Me^+], \qquad (4)$$

$$A_{x_{(Me^+)}} = 4{,}4 + \lg[Me^+], \qquad (5)$$

где Z—валентность катиона, [Me]—концентрация катионов, *моль/мл*.

Расчет A_x по уравнению (2) и сравнение их с экспериментальными данными свидетельствуют о хорошем соответствии полученных данных для расплавленных состояний исследованной системы. Поэтому уравнение (2) можно применить также для расчета A_x систем M_2O—CdO—SiO_2, где M=Li, Na, K.

Таблица 3

Значения энергии активности электропроводности E_x и постоянных A_x и B уравнения (1)

Стекло	A_x (эксп.)	A_x (расч.)	E_x, *ккал/моль*	$B/10^3$
7-Li	2,17	2,56	15,3	3,34
8-Li	2,26	2,62	15,3	3,32
9-Li	2,15	2,95	14,7	3,19
16-Li	2,22	2,49	14,4	3,13
17-Li	2,32	2,55	15,2	3,31
1-Na	1,39	1,77	14,0	3,05
2-Na	1,47	1,87	14,6	3,17
3-Na	1,53	2,04	15,1	3,28
4-Na	1,61	2,17	15,6	3,40
5-Na	1,77	2,28	15,7	3,40
6-Na	2,22	2,35	18,7	4,06
8-Na	2,47	2,50	20,1	4,36
10-Na	2,60	2,59	19,9	4,33
11-Na	1,16	1,87	11,2	2,44
12-Na	1,24	1,98	11,7	2,55
13-Na	1,33	2,09	12,4	2,69
14-Na	1,51	2,22	13,8	3,00
15-Na	1,72	2,46	15,1	3,28
16-Na	1,78	2,63	15,4	3,36
1-K	1,43	1,76	15,3	3,32
2-K	1,70	1,88	17,1	3,73
3-K	1,85	2,00	18,4	4,00
4-K	1,99	2,20	19,7	4,29
5-K	2,05	2,28	19,6	4,27
11-K	1,33	1,86	12,7	2,77
12-K	1,46	1,95	13,8	3,00
13-K	1,48	2,04	13,9	3,03
14-K	1,66	2,13	15,7	3,42

Для расчета концентрации катионов мы брали плотность при высоких температурах на 10% меньше плотности при комнатной температуре.

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԼՎԱԾ ՀԻՄՆԱ–ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Հ. Տ. ՇԱՀՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կադմիումի օքսիդի ազդեցությունը լիթիում-, նատրիում- և կալիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա 500—1300° միջակայքում, ցույց է տրված, որ կադմիումի օքսիդի ազդեցությունը էլեկտրահաղորդականության վրա կախված է հիմնային օքսիդի տեսակից, ինչպես և հիմնային օքսիդի և կադմիումի օքսիդի կոնցենտրացիաներից։ Ելնելով պարզ էքսպոնենցիալ հավասարման A և B գործակիցների փոփոխությունից ցույց է տրված կադմիումի իոնների մասնակցությունը էլեկտրահաղորդականության պրոցեսին։

THE INFLUENCE OF CADMIUM OXIDE ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF MELTED ALKALINE SILICATE GLASSES

K. A. KOSTANIAN and H. T. SHAKHMURADIAN

The influence of cadmium oxide on the electroconductivity of lithium sodium and potassium silicate glasses have been studied at 500—1300°. It has been found, that the electrocondyctivity depends on the type of the alkaline oxide in the initial glass on the consentration of alkaline oxide and cadmium oxide.

ЛИТЕРАТУРА

1. *К. А. Костанян, Э. М. Аветисян,* Арм. хим. ж., 19, 330 (1966).
2. *К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян,* ДАН Арм. ССР, 43, 279 (1966).
3. *Е. А. Ерзнкян, К. А. Костанян,* Арм. хим ж., 21, 759 (1968).
4. *Г. Т. Шахмурадян, К. А. Костанян, С. Г. Джавукцян,* Арм. хим ж., 24, 898 (1973).
5. *К. А. Костанян, С. О. Налчаджян,* Изв. АН Арм ССР, ХН, 11, 3 (1958).
6. *Е. А. Ерзнкян,* Канд. дисс., ЕрПИ, Ереван, 1970.
7. *Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян,* Арм. хим. ж., 23, 928 (1970).
8. *Р. Л. Мюллер,* Электропроводность стеклообразных веществ, ЛГУ, Л., 1968.
9. *О. К. Геокчян,* Канд. дисс., ЕрПИ, Ереван, 1972.
10. *К. А. Костанян, А. Д. Акопян,* Арм. хим. ж., 25, 298 (1972).
11. *К. А. Костанян, К. С. Саакян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 409 (1961).
12. *Е. К. Мазурина, К. С. Евстропьев,* Стеклообразное состояние, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1970, стр. 195.
13. *К. А. Костанян,* Изв. АН Арм. ССР, 11, 66 (1958).