

V. E. Kogan

ТЕОРИЯ ПОЛИЩЕЛОЧНОГО ЭФФЕКТА Р. Л. МЮЛЛЕРА — О. В. МАЗУРИНА

Проведен детальный сопоставительный анализ гипотез полищелочного эффекта (ПЩЭ) Р. Л. Мюллера и О. В. Мазурина, позволивший однозначно показать наличие органической взаимосвязи и единства взглядов этих ученых и говорить о цельной теории ПЩЭ Р. Л. Мюллера — О. В. Мазурина.

Ключевые слова: полищелочной эффект, электрическая проводимость, химически микронеоднородное строение стекла, дифференциация по типу катиона, смешанные полярные группировки.

V. Kogan

The Theory of Polyalkali Effect of Muller — Mazurin

A detailed comparative analysis of the hypotheses of polyalkali effect of R. L. Muller and O. V. Mazurin is presented. The analyses shows an organic interrelation and unanimity of the views of both scientists which allows to argue that there is an integral theory of PAE of Muller — Mazurin.

Keywords: polyalkali effect, electric conductivity, chemically micro-non-uniform structure of glass, differentiation as a cation, mixed polar groups.

В 1925 г. Гельгофф и Томас (см., например, в работах [11; 19; 33]) впервые отметили минимум электрической проводимости в силикатном стекле при постепенном замещении оксида натрия на оксид калия. Это явление, по рекомендации Р. Л. Мюллера (см. в литературе [11; 19]), в отечественной литературе получило название полищелочного эффекта (ПЩЭ), которое используется и в настоящей работе независимо от терминологии анализируемых публикаций. Предложенный в работе [27] термин «нейтрализационный эффект» не нашел распространения как неудачный с физико-химической точки зрения [11; 33]. В зарубежной литературе (см., например, литературу [7]) обычно этот эффект называют смешаннощелочным (mixed alkali effect).

Имеется большое количество гипотез ПЩЭ, подробный анализ которых приведен в работе [7], в которой отмечается, что обычно эти гипотезы в работах, связанных с исследованием ПЩЭ (в том числе и в обзорах на эту тему) [2; 5; 20; 23; 24; 25; 32; 33; 36–46; 48 и др.], рассматривают (с той или иной степенью полноты), классифицируя по группам на основании принципов, положенных в основу каждой из них. Подобная схема анализа данного вопроса, завершающаяся, как правило, рассмотрением собственных теоретических воззрений и (или) экспериментальных результатов, подтверждающих, по мнению авторов, ту или

иную гипотезу, либо предложением очередной гипотезы, которую, в подавляющем большинстве случаев, можно отнести к той или иной группе уже известных, нам представляется нерациональной. В работе [39] справедливо отмечается, что теория ПЩЭ, способная в полной мере объяснить все особенности этого явления, возможно, должна представлять собой сумму вкладов основных гипотез. С учетом отмеченного, в работе [7] основное внимание было уделено лишь двум гипотезам ПЩЭ, которые, на наш взгляд, составляют незыблемую теоретическую основу, позволяющую интерпретировать экспериментальные результаты, получаемые при исследовании полищелочных систем, а именно: на гипотезах Р. Л. Мюллера и О. В. Мазурина (см. работы [19; 11] и библиографию в них). Проведение детального анализа этих гипотез являлось необходимым, в первую очередь, потому, что многие авторы недооценивали их сущности, что приводило, в частности, к дифференциации цельной теории ПЩЭ Р. Л. Мюллера — О. В. Мазурина (цельность этой теории однозначно доказана в работе [7]), на взаимопротивопоставляющиеся и взаимоисключающие гипотезы. Единственным, кто, по нашему убеждению, указывал на органическую взаимосвязь и единство взглядов Р. Л. Мюллера и О. В. Мазурина до работы [7], хотя и не доказал это экспериментально, был В. Н. Филипович [29–31]. Так, он отмечал, что «... новые возможности интерпретации эффекта двух щелочей ... основаны на развитии некоторых важных идей Мюллера [19], Мазурина [11] относительно распределения и движения междуузельных ионов в стекле» [31, с. 369].

Казалось бы, что работы [7; 29–31] окончательно решили вопрос об отсутствии противоречий между гипотезами ПЩЭ Р. Л. Мюллера и О. В. Мазурина, а дискуссии по этому поводу остались в XX веке. Однако в 2008 г. А. И. Болутенко открывает сайт [22], на котором в ноябре — декабре 2011 г. в разделе «Физика стекла. Научные гипотезы и статьи» помещает семь статей относительно ПЩЭ. Целью настоящей публикации не является обсуждение этих работ, построенных по приведенной выше схеме анализа рассматриваемого вопроса, а также идей самого А. И. Болутенко, однако мы не можем пройти мимо того, что вновь имеет место дифференциация цельной теории ПЩЭ Р. Л. Мюллера — О. В. Мазурина на взаимопротивопоставляющиеся и взаимоисключающие гипотезы. Так, А. И. Болутенко, говоря о гипотезе ПЩЭ Р. Л. Мюллера, пишет: «Эта гипотеза наиболее фундаментально объясняет полищелочной эффект на основе структуры стекла. Несмотря на это она подверглась наиболее ожесточенной критике. В работах [10; 11, с. 88] показано, что для двущелочных стекол экспериментальные кривые электропроводности отличаются на два порядка от расчетных по принципу независимого движения щелочных ионов» [1].

Автор настоящей публикации работает в области электрических свойств стекол, в частности, изучает ПЩЭ в них уже 40 лет. Первая его публикация по рассматриваемому вопросу относится к студенческим годам [6]. Его работами [7; 8; 9] однозначно показано, что ПЩЭ является частным случаем более общего явления, а именно — что смена типа носителя электрического тока в различных классах стекол, находящихся в твердом состоянии, или смена структурных фрагментов стекла, по которым протекает миграция носителя электрического тока, приводит к наличию минимума на зависимости электрической проводимости как функции отношения концентраций носителей электрического тока. Его труды нашли широкое признание. Так, Н. А. Ковальченко пишет: «Большой вклад в развитие науки в области изучения электрических свойств стеклообразных материалов внесли Мюллер Р. Л., Мазурин О. В., Коган В. Е., Пронкин А. А., Кутателадзе К. С., Верулашвили Р. Д., Костанян К. А., Бобкова Н. М., Дж. Стевелс, Н. Мот, Э. Дэвис и др.» [4, с. 5]. С другой стороны, имея многолетний педагогический опыт, автор настоящей публикации понимает, что на сегодняшний день молодежь, в том числе и начинающие исследователи, все больше

черпают информацию из Internet. Сайты же типа сайта [22] опасны, в первую очередь, тем, что материалы, помещаемые на них, никем не рецензируются. Действительно, А. И. Болутенко пишет: «Этот сайт мой личный, поэтому никаких оценок гипотезам даваться не будет. Гипотезы опубликую, но каждый автор сам ответственен за публикуемый материал» [22].

Исходя из всего указанного выше, не будучи уверенным, что материалы, приведенные в работе [7], дойдут до широкой аудитории и понимая, что очередной виток дифференциации цельной теории ПЩЭ Р. Л. Мюллера — О. В. Мазурина может нанести лишь вред развитию отечественной науки, автор настоящей публикации счит своим долгом вновь детально рассмотреть гипотезы ПЩЭ Р. Л. Мюллера и О. В. Мазурина с целью доказательства отсутствия конфронтации между ними.

Ключевым моментом в понимании того, почему гипотезы Р. Л. Мюллера и О. В. Мазурина, на первый взгляд, кажутся противоречивыми (особенно если их не анализировать детально по оригинальным работам), являются структурные особенности щелочноборатных (изучавшихся Р. Л. Мюллером) и щелочносиликатных (изучавшихся О. В. Мазуриным) стекол. При введении щелочного оксида в оксид кремния остается неизменным координационное число кремния по кислороду и общее число валентных связей. Но при этом обрывается эквивалентное число связующих валентных связей между кремнекислородными узлами и происходит нарастание числа связей между ионами металла и ионизированными атомами кислорода, односторонне сохраняющими связь с ковалентной сеткой, что приводит к разрыхлению структуры стекла. Введение щелочного оксида в оксид бора сопровождается изменением координационного числа бора с трех на четыре, и атом бора приобретает более прочную (чем шестиэлектронная) восьмиэлектронную конфигурацию, что приводит к возрастанию числа связующих валентных связей, приводящему к упрочнению структуры стекла.

Р. Л. Мюллер [13–15; 17; 20; 21] предложил структурную трактовку ПЩЭ, базируясь на теории химически микронеоднородного строения боратных стекол. В соответствии с Р. Л. Мюллером структура двухкомпонентных щелочноборатных стекол может быть представлена в виде сочетания полярных ионогенных группировок $[Me^+B^-O_{4/2}]$ и неполярных структурных единиц (с. е.) $[BO_{3/2}]$. Стекла, содержащие два различных щелочных иона, состоят из ионогенных полярных группировок, дифференцированных по типу катиона [19]. Миграция катионов данного вида преимущественно происходит по полярным фрагментам структуры, содержащим те же катионы. Движение катионов в неполярной среде и в среде полярных с. е. с катионами другого вида затруднено. В таком случае электрическая проводимость двущелочного стекла $\left(\sigma_{\Sigma[Me_j]}\right)$ должна аддитивно складываться из проводимостей однощелочных стекол $\left(\sigma_{[Me^+]}\right)$ и $\left(\sigma_{[Me^{r}]}\right)$ с объемной концентрацией соответствующего щелочного иона, равной его объемной концентрации в сложном стекле

$$\sigma_{\Sigma[Me_j]} = \sigma_{[Me^+]} + \sigma_{[Me^r]} \quad (1)$$

Сопоставление экспериментально полученных значений электрической проводимости для боратных, боратных с добавками SiO_2 и малощелочных силикатных полищелочных стекол с рассчитанными по уравнению (1) показало, что правило аддитивности электрической проводимости удовлетворительно выполняется [3; 19; 24–26; 28 и др.].

В работе [10] проведено исследование полищелочных силикатных стекол с суммарным содержанием оксидов натрия и калия 27–40 мол.%, показавшее, что экспериментально найденная величина ПЩЭ значительно больше рассчитанной по уравнению (1). Отмеченное О.В. Мазурин [11] объяснил, предположив образование в стеклах смешанных полярных группировок, содержащих оба вида щелочных ионов, взаимодействие которых (через ионы кислорода) и приводит к ПЩЭ. О.В. Мазурин отмечал, что «... полищелочной эффект представляется лишь следствием из общих закономерностей, установленных для действия посторонних ионов-модификаторов на подвижность щелочных переносчиков электричества в стекле. Действительно, полищелочной эффект должен определяться как уменьшением содержания основного переносчика электричества, так и влиянием вводимого в стекло постороннего иона-модификатора, тормозящего движение основного переносчика электричества» [11, с. 90].

Следует констатировать, что два предыдущих абзаца, к сожалению, отражают представления подавляющего большинства исследователей о взглядах Р.Л. Мюллера и О.В. Мазурина на природу ПЩЭ. Понятно, что столь «глубокий» анализ рассматриваемых гипотез, формулировка которых заняла у их авторов далеко не два абзаца (см., например, работы [19; 11] и библиографию в них), безусловно, мог лечь в основу их противопоставления, выражающегося обычно (по крайней мере, в докладах и сообщениях) в виде альтернативы: ПЩЭ по Р. Л. Мюллеру — дифференциация по типу щелочного катиона, а по О. В. Мазурину — образование смешанных (двущелочных) фрагментов структуры. Дополнив высказывания такого рода хорошо известным рис. 59 из работы [11], отражающим схематическое изображение этих вариантов (соответственно рис. 59а и рис. 59б) структуры стекол, содержащих два различных полярных компонента (анализировать текстовый материал при этом необязательно или, максимум, можно «вырвать» из текста работы О. В. Мазурина лишь одно предложение: «Нам представляется более вероятным вариант б» [11, с. 85]), безусловно, очень несложно делать однозначные заключения о приемлемости гипотез Р. Л. Мюллера или О. В. Мазурина. Чтобы избежать подобного «научного» подхода, попытаемся пополнить вышеупомянутые два абзаца некоторыми пояснениями и дополнениями, часто прибегая для большей убедительности и наглядности к цитированию оригинальных работ.

На возможность отклонения от правила аддитивности электрической проводимости [уравнение (1)] указывал и Р. Л. Мюллер [12; 14; 18], который в работе [14], в частности, писал (цит. по: [19, с. 142–143]): «... дифференцированная ассоциация полярных структурных узлов представляет собой статистическое явление. Здесь неизбежны частичные захваты инородных диполей и образование смешанных группировок [12]». В работе [18] Р. Л. Мюллер также указывал, что дифференциацию щелочных ионов в структуре стекла следует рассматривать как статистическое явление и, следовательно, необходимо допускать образование смешанных полярных областей, содержащих ионы двух типов. Доля смешанных полярных группировок должна возрастать по мере роста концентрации щелочных ионов в стекле, что будет сопровождаться падением электрической проводимости из-за дополнительных затруднений при движении щелочных ионов.

О. В. Мазурин при изложении принципа трактовки ПЩЭ, предложенного им еще в 1953 г. в кандидатской диссертации (приводится по: [11, с. 87]) отмечал, что в стекле, содержащем два щелочных иона разных размеров, каждый из ионов движется преимущественно по вакантным местам, оставленным ионами того же размера. При этом из принципа независимости движения щелочных ионов [уравнение (1)] вытекает обязательность снижения электрической проводимости (появление минимума электрической проводимости)

при частичной замене одного щелочного оксида другим. Из сказанного уже должно быть понятно, что О. В. Мазурин ни в коей мере не отрицает возможности реализации принципа независимости движения щелочных ионов в полищелочных стеклах вообще, однако с учетом экспериментальных результатов [10] для конкретно исследованных натриевокалиевых силикатных стекол он отмечает факторы, необходимые для учета при описании ПЩЭ в целом. Действительно, О. В. Мазурин пишет: «Эксперимент показывает однако [10]*, что снижение электропроводности при частичной замене одного щелочного иона другим нередко** оказывается несравненно большим, чем этого можно было бы ожидать из принципа независимости движения щелочных ионов. Следовательно, для более полного описания явления*** необходимо учитывать воздействие менее подвижных ионов на скорость перемещения более подвижных. ... В частности, если в стекло, содержащее щелочные ионы одного размера, вводить в небольшом количестве щелочные ионы другого размера, последние не будут практически участвовать в переносе тока. Их роль сведется к влиянию на подвижность переносчиков электричества****» [11, с. 88].

Таким образом, даже всего лишь два абзаца, посвященных детальному сопоставлению некоторых фрагментов оригинальных работ Р. Л. Мюллера и О. В. Мазурина, однозначно говорят не только об отсутствии противоречий в их гипотезах ПЩЭ, но и о справедливости нашего высказывания о цельной теории ПЩЭ Р. Л. Мюллера — О. В. Мазурина. Действительно, оба ученых говорят о возможности реализации в полищелочных стеклах как дифференциации по типу щелочного иона, так и образования смешанных (двущелочных) фрагментов структуры. При этом структурные особенности конкретно исследованных объектов определяют большее внимание, уделявшееся в гипотезах Р. Л. Мюллера и О. В. Мазурина, соответствующему характеру взаиморасположения щелочных ионов в полищелочных стеклах.

В разработанной Р. Л. Мюллером теории электропереноса в стеклах (см., например [19]) широко используются теоретические $(m\sigma_i^T)$ и экспериментальные $(m\sigma_i^3)$ значения модулей электрической проводимости, отвечающих выражениям:

$$m\sigma_i^T = \lg \frac{\sigma_0^T}{[Me]} \quad (2)$$

и

$$m\sigma_i^3 = \lg \frac{\sigma_0^3}{[Me]}, \quad (3)$$

где σ_0^T и σ_0^3 — теоретическое и экспериментальное, определенное из выражения

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{2kT}\right), \quad (4)$$

значения предэкспоненциального множителя; $[Me]$ — объемная концентрация однозарядного иона; σ — удельная электрическая проводимость; E_σ — энергия активации электрической проводимости; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

По мнению Р. Л. Мюллера [16], при создании теоретических основ стационарной ионной проводимости в стеклах и их развитии наиболее существенным был теоретический расчет значения модуля ионной электрической проводимости. Для щелочноборатных сте-

кол $m\sigma_i^T = 3,7 \pm 1,0$, что оказалось практически тождественным экспериментально установленному у стабильных стекол значению $m\sigma_i^3 = 3,7 \pm 0,4$ [17].

Используя экспериментальные данные [10] по электрической проводимости натриевокалиевых силикатных стекол и привлекая необходимые для расчета объемной концентрации щелочных ионов интерполированные значения плотностей стекол согласно данным [47], Р.Л. Мюллер [14] вычислил экспериментальные значения модуля электрической проводимости (в работе [14] обозначены P_3 , а не $m\sigma_i^3$) для этих полищелочных составов и установил, что они, в отличие от $m\sigma_i^3$ для однощелочных стекол, значительно превышают его теоретическое значение. Величина отклонения экспериментально полученных значений модуля электрической проводимости двущелочных стекол от его теоретического значения может быть сопоставлена со степенью диспергирования однощелочных полярных группировок и образования смешанных (двущелочных) фрагментов структуры. Математически это было сформулировано в работах [24; 25]. Так, в работе [24] делается вывод о том, что для учета специфических особенностей строения двущелочных стекол с высокой концентрацией щелочных ионов, а именно влияния диспергирования однокатионных с. е. на электрическую проводимость полищелочных стекол, предложенное Р.Л. Мюллером правило аддитивности электрической проводимости [выражение (1)] необходимо писать в виде:

$$\sigma_{\Sigma[\text{Me}_j]} = (\sigma_{[\text{Me}^+]} + \sigma_{[\text{Me}^{2+}]}) \exp(-\Delta S' / 2R), \quad (5)$$

где $\Delta S'$ — энтропийный фактор, определяемый возросшим числом статистически возможных состояний при переходе от простых стекол к сложным, отвечающий выражению

$$\Delta S' = 4,6R(m\sigma_i^3 - m\sigma_i^T) = 4,6\Delta m\sigma_i; \quad (6)$$

R — универсальная газовая постоянная.

И, наконец, возвращаясь к уже упоминавшемуся рис. 59 из работы [11], процитируем ее автора: «Пока невозможно выполнить расчеты, которые могли бы строго доказать или опровергнуть каждую из этих схем. Могут быть использованы лишь чисто качественные соображения» [11, с. 85]. Структурные исследования стекол (см., например, [23; 28; 34; 35]) позволили экспериментально показать, что в зависимости от конкретно исследуемых составов полищелочных стекол в них преимущественно реализуется тот или иной вариант структуры, тем самым подтвердив наши представления о теории ПЩЭ Р.Л. Мюллера — О.В. Мазурина, основополагающие идеи которой находят отражение в подавляющем большинстве работ, посвященных исследованию этого эффекта, выполненных, начиная с 70-х годов прошлого столетия.

ПРИМЕЧАНИЯ

* Еще раз напомним, что в работе [10] изучены натриевокалиевые силикатные стекла с суммарным содержанием щелочных оксидов 27–40 мол. %.

** Следует подчеркнуть, что слово «нередко» говорит лишь о вероятности отклонений от принципа независимости движения щелочных ионов в определенных конкретных случаях, но ни в коей мере не ставит под сомнение реализацию этого принципа в других конкретных случаях.

*** Следует обратить внимание на то, что речь идет лишь о более полном описании явления, но не о принципиальной трактовке причин ПЩЭ в стекле вообще.

**** Это ведь то, что Р.Л. Мюллер формулирует в работе [12] как дополнительные затруднения при движении щелочных ионов!

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болутенко А. И. Противоречия и борьба взглядов на природу полищелочного эффекта: Полищелочной эффект (обзор). 2011, 13 ноября [Электронный ресурс]. URL: <http://ngipoteza.narod.ru/article3.htm> (дата обращения 04.08.2012).
2. Жабреев В. А. Диффузионные процессы в стеклообразующих расплавах и стеклах: Дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1990. 323 с.
3. Ипатъев В. В. О соблюдении принципа аддитивности электропроводности двущелочных стекол / В. В. Ипатъев, З. У. Борисова, В. С. Молчанов // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 1. С. 49–56.
4. Ковальченко Н. А. Железосодержащие стекла и стеклокристаллические материалы электротехнического назначения: Дис. ... канд. техн. наук. Белгород, 2003. 176 с.
5. Коган В. Е. Влияние ионов марганца и железа на полищелочной эффект в силикатных стеклах и разработка новых составов электроизоляционных стекол: Дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси, 19975. 151 с.
6. Коган В. Е. Исследование зависимости полищелочного эффекта в стеклах системы: $R_2O - MnO - V_2O_3$ от температуры варки / В. Е. Коган, А. В. Саруханишвили, Н. Н. Гамбашидзе // Тезисы докладов II Студенческой республиканской конференции, посвященной 50-летию образования СССР. Тбилиси. 1972. С. 83.
7. Коган В. Е. Миграция носителей заряда в стеклах с различной природой проводимости: Дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 1991. 441 с.
8. Коган В. Е. Об общности характера концентрационной зависимости электрической проводимости стекол с двумя типами носителей электричества // Тезисы докладов VIII Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию, Ленинград, 28–31 октября 1986 г. Л.: Наука, 1986. С. 41–242.
9. Коган В. Е. Явление минимума электрической проводимости в стеклах в свете транспортных процессов, протекающих в них // Механизмы релаксационных процессов в стеклообразных системах: Материалы II Всесоюзного семинара-совещания, Улан-Удэ, 9–13 июля 1985 г. Улан-Удэ: БГПИ, 1985. С. 19–22.
10. Мазурин О. В. Исследование нейтрализационного эффекта уменьшения электропроводности в силикатных стеклах / О. В. Мазурин, Е. С. Борисовский // ЖТФ. 1957. Т. 2. № 2. С. 275–288.
11. Мазурин О. В. Электрические свойства стекла. Л.: Госхимиздат, 1962. 162 с.
12. Мюллер Р. Л. К вопросу о работах Б. И. Маркина по электропроводности стекол // ЖТФ. 1953. Т. 23. № 10. С. 1874–1877.
13. Мюллер Р. Л. К вопросу о стеклообразном состоянии // Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1939. № 6. С. 12.
14. Мюллер Р. Л. Степень диссоциации и подвижность катионов у стекол, содержащих два типа ионов // ФТТ. 1960. Т. 2, № 6. С. 1345–1351.
15. Мюллер Р. Л. Строение твердых стекол по данным электропроводности // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1940. Т. 4. № 4. С. 607–610.
16. Мюллер Р. Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние // Химия твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. С. 9–63.
17. Мюллер Р. Л. Электрические свойства стекол // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1963. Т. 8. № 2. С. 197–204.
18. Мюллер Р. Л. Электропроводность сложных стекол // Физика диэлектриков: Тр. II Всес. конф. по стеклообразному состоянию. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 438–448.
19. Мюллер Р. Л. Электропроводность стеклообразных веществ: Сб. трудов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 251 с.
20. Мюллер Р. Л. Электропроводность стекол, содержащих два типа щелочных ионов // ФТТ. 1960. Т. 2, Вып. 6. С. 1339–1344.
21. Мюллер Р. Л. Электропроводность стекол // Уч. зап. ЛГУ. 1940. № 54. С. 159–175.
22. Научные гипотезы — свободная публикация: сайт А. И. Болутенко. 2008, 30 марта [Электронный ресурс]. URL: <http://ngipoteza.narod.ru/index.htm> (дата обращения 04.08.2012).
23. Особенности строения полищелочных стекол / В. А. Берштейн, В. В. Горбачев, Ю. А. Емельянов и др. // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 2. С. 146–53.
24. Пронкин А. А. Исследование в области физической химии галоидсодержащих стекол: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. Л., 1979. 383 с.

25. *Пронкин А. А.* Некоторые вопросы электропроводности сложных кислородных стекол: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1965. 18 с.
26. *Пронкин А. А.* Об аддитивности электропроводности полищелочных силикатных стекол // Вестник ЛГУ. Сер. физ., хим. 1968. № 10. С. 148–150.
27. *Сканави Г. И.* Нейтрализационный и кристаллизационный эффекты уменьшения высокочастотных потерь в стеклах / Г. И. Сканави, К. И. Мартюшов // ЖТФ. Т. 9, № 11. С. 1024–1031.
28. Структура стекол систем $(Me', Me'')_2O - SiO_2$ по данным РФЭС и низкочастотной спектроскопии комбинированного рассеяния / В. Е. Коган, Г. Л. Харатишвили, Т. С. Шахпаронова // Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твердых телах: Тез. докл. I нац. и II Всес. семинара. Тбилиси, 1991. С. 93.
29. *Филипович В. Н.* Кинетика атомно-ионного переноса и структурных превращений в силикатных стеклах: Дис. ... д-ра хим. наук в форме научного доклада. Л., 1983. 44 с.
30. *Филипович В. Н.* Проблемы теории ионной электропроводности щелочносиликатных стекол // Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena. Math. Mat. Reihe. 1983. Bd. 32, H. 2/3. S. 317–329.
31. *Филипович В. Н.* Теория электропроводности двущелочных силикатных стекол и полищелочной эффект // Физ. и хим. стекла. 1980. Т. 6. № 4. С. 369–382.
32. *Хьюз К., Изард Д. О.* Перенос ионов в стеклах // Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах / Под ред. Дж. Хладика. М.: Мир, 1978. Гл. 10. С. 371–442.
33. *Чеботарева Т. Е.* Инфракрасные спектры двущелочных силикатных стекол / Т. Е. Чеботарева, В. С. Молчанов, А. А. Пронкин // ЖПС. 1966. Т. 5. Вып. 2. С. 241–250.
34. *Шахпаронова Т. С.* Спектроскопическое исследование стекол систем $(Na, K)_2O - MnO - SiO_2$: Дис. ... канд. хим. наук. СПб., 1991. 152 с.
35. *Bershtein V. A.* Structure peculiarities of mixed alkali silicate glasses / V. A. Bershtein, V. V. Gorbachev, V. M. Egorov // J. Non-Crystalline Solids. 1980. V. 38/39, Part 1. P. 141–146.
36. *Day D. E.* Mixed alkali glasses their properties and uses // J. Non-Crystalline Solids. 1976. V. 21, № 3. P. 343–372.
37. *Dietzel H.* On the so-called mixed alkali effect // Phys. Chem. Glasses. 1983. V. 24, N 6. P. 172–180.
38. *Hakim R. M.* On the mixed alkali effect in glasses / R. M. Hakim, D. R. Uhlmann // Phys. Chem. Glasses. 1967. V. 8. № 5. P. 174–177.
39. *Hayward F. J.* The mixed alkali effect in aluminosilicate glasses. Part 1. The join $SiO_2 - (Na, K)AlSi_3O_8$ // Phys. Chem. Glasses. 1976. V. 17. № 3. P. 54–61.
40. *Isard J. O.* The mixed alkali effect in glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1969. V. 1. N 3. P. 235–261.
41. *Jain M.* Impurity alkali diffusion in sodium-cesium silicate glasses / M. Jain, N. L. Peterson // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. V. 66. № 3. P. 174–176.
42. *Jain H.* The mixed alkali effect in lithium-sodium borate glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1984. V. 64. № 3. P. 335–349.
43. *Jain H.* Tracer diffusion and electrical conductivity in sodium-cesium silicate glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1983. V. 55. № 2. P. 283–300.
44. *Moynihan C. T.* Mixed alkali effect in hydrate melts // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 126. № 12. P. 2144–2149.
45. *Rouse G. B., Jr.* Mixed alkali glass spectra and structure / G. B. Rouse, Jr., P. J. Miller, V.M. Risen, Jr. // J. Non-Crystalline Solids. 1978. V. 28. № 2. P. 193–207.
46. *Shelby J. E.* Thermal expansion in mixed-alkali germanate glasses // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 1. P. 193–196.
47. *Sheybany H.-A.* De la structure des verres alcalinosilicates mixtes // Verres et réfr. 1948. V. 2. № 3. P. 127–145.
48. *Terai R.* The mixed alkali effect in the $Na_2O - K_2O - SiO_2$ glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1971. V. 6. № 2. P. 121–135.

REFERENCES

1. *Bolutenko A. I.* Protivorechija i bor'ba vzgljadov na prirodu polishchelochno go efekta: Polishchelochnoj effekt (obzor) 2011, 13 nojabrja [Elektronnyj resurs]. URL: <http://ngipoteza.narod.ru/article3.htm> (data obrashchenija 04.08.2012).
2. *Zhabreev V. A.* Diffuzionnye protsessy v stekloobrazujushchih rasplavah i steklah: Dis. ... d-ra him. nauk. L., 1990. 323 s.
3. *Ipat'ev V. V.* O sobljudenii principa additivnosti jelektroprovodnosti dvushchelochnyh stekol / V. V. Ipat'ev, Z. U. Borisova, V. S. Molchanov // ZHPH. 1969. T. 42. № 1. S. 49–56.
4. *Koval'chenko N. A.* Zhelezosoderzhawie stekla i steklokristallicheskie materialy elektrotehnicheskogo naznachenija: Dis. ... kand. tehn. nauk. Belgorod, 2003. 176 s.
5. *Kogan V. E.* Vlijanie ionov margantsa i zheleza na polishchelochnoj effekt v silikatnyh steklah i razrabotka novyh sostavov elektroizoljacionnyh stekol: Dis. ... kand. him. nauk. Tbilisi, 19975. 151 s.
6. *Kogan V. E.* Issledovanie zavisimosti polishchelochno go efekta v steklah sistemy: R2O MnO B₂O₃ ot temperatury varki / V. E. Kogan, A. V. Saruhanishvili, Gambashidze N. N. // Tezisy dokladov II studencheskoj respublikanskoj konferentsii, posvjashchennoj 50-letiju obrazovanija SSSR. Tbilisi. 1972. S. 83.
7. *Kogan V. E.* Migratsija nositelej zarjada v steklah s razlichnoj prirodoy provodimosti: Dis. ... d-ra him. nauk. SPb., 1991. 441 s.
8. *Kogan V. E.* Ob obshchnosti haraktera kontsentratsionnoj zavisimosti elektricheskoy provodimosti stekol s dvumja tipami nositelej elektrichestva // Tezisy dokladov VIII Vsesojuznogo soveshchanija po stekloobraznomu sostojaniju. Leningrad, 28–31 oktjabrja 1986 g. L.: Nauka, 1986. S. 241–242.
9. *Kogan V. E.* Javlenie minimuma elektricheskoy provodimosti v steklah v svete transportnyh protsessov, protokajushchih v nih // Mehanizmy relaksatsionnyh protsessov v stekloobraznyh sistemah: Materialy II Vsesojuznogo seminara-soveshchanija. Ulan-Udje, 9–13 ijulja 1985 g. Ulan-Udje: BGPI, 1985. S. 19–22.
10. *Mazurin O. V.* Issledovanie nejtralizatsionno go efekta umen'shenija jelektroprovodnosti v silikatnyh steklah / O. V. Mazurin, E. S. Borisovskij // ZHTF. 1957. T. 2. № 2. S. 275–288.
11. *Mazurin O. V.* Elektricheskie svojstva stekla. L.: Goshimizdat, 1962. 162 s.
12. *Mjuller R. L.* K voprosu o rabotah B. I. Markina po jelektroprovodnosti stekol // ZHTF. 1953. T. 23. № 10. S. 1874–1877.
13. *Mjuller R. L.* K voprosu o stekloobraznom sostojanii // Bjull. VHO im. D. I. Mendeleeva. 1939. № 6. S. 12.
14. *Mjuller R. L.* Stepen' dissotsiatsii i podvizhnost' kationov u stekol, sodержashchih dva tipa ionov // FTT. 1960. T. 2. № 6. S. 1345–1351.
15. *Mjuller R. L.* Stroenie tverdyh stekol po dannym jelektroprovodnosti // Izv. AN SSSR. Ser. fizicheskaja. 1940. T. 4. № 4. S. 607–610.
16. *Mjuller R. L.* Himija tverdogo tela i stekloobraznoe sostojanie // Himija tverdogo tela. L.: Izd-vo LGU, 1965. S. 9–63.
17. *Mjuller R. L.* Elektricheskie svojstva stekol // ZhVHO im. D. I. Mendeleeva. 1963. T. 8. № 2. S. 197–204.
18. *Mjuller R. L.* Elektroprovodnost' slozhnyh stekol // Fizika dijelektrikov: Tr. II Vses. konf. po stekloobraznomu sostojaniju. M.: Izd-vo AN SSSR, 1960. S. 438–448.
19. *Mjuller R. L.* Jelektroprovodnost' stekloobraznyh veshchestv: Sb. trudov. L.: Izd-vo LGU, 1968. 251 s.
20. *Mjuller R. L.* Elektroprovodnost' stekol, sodержashchih dva tipa shchelochnyh ionov // FTT. 1960. T. 2. Vyp. 6. S. 1339–1344.
21. *Mjuller R. L.* Elektroprovodnost' stekol // Uch. zap. LGU. 1940. № 54. S. 159–175.
22. Nauchnye gipotezy — svobodnaja publikatsija: sajt A. I. Bolutenko. 2008, 30 marta [Elektronnyj resurs]. URL: <http://ngipoteza.narod.ru/index.htm> (data obrashchenija 04.08.2012).
23. Osobennosti stroenija polishchelochnyh stekol / V. A. Bershtejn, V. V. Gorbachev, Ju. A. Emel'janov i dr. // Fiz. i him. stekla. 1981. T. 7. № 2. S. 146–153.
24. *Pronkin A. A.* Issledovanie v oblasti fizicheskoy himii galoid-sodержashchih stekol: Dis. ... d-ra him. nauk. L., 1979. 383 s.

25. Pronkin A. A. Nekotorye voprosy elektroprovodnosti slozhnykh kislorodnykh stekol: Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. L., 1965. 18 s.
26. Pronkin A. A. Ob additivnosti elektroprovodnosti polishchelochnykh silikatnykh stekol // Vestnik LGU. Ser. fiz., him. 1968. № 10. S. 148–150.
27. Skanavi G. I. Nejtiralizatsionnyj i kristallizacionnyj efekty umen'shenija vysokochastotnykh poter' v steklah / G. I. Skanavi, K. I. Martjushov // ZytF. T. 9. № 11. S. 1024–1031.
28. Struktura stekol sistem po dannym RFES i nizkochastotnoj spektroskopii kombinirovannogo rassejaniya / V. E. Kogan, G. L. Haratishvili, T. S. Shahparonova // Strukturnye prevrashcheniya i relaksatsionnye javleniya v nekrystallicheskih tverdyh telah: Tez. dokl. I nac. i II Vses. seminaru. Tbilisi, 1991. S. 93.
29. Filipovich V. N. Kinetika atomno-ionnogo perenosa i strukturnykh prevrashchenij v silikatnykh steklah: Dis. ... d-ra him. nauk v forme nauchnogo doklada. L., 1983. 44 s.
30. Filipovich V. N. Problemy teorii ionnoj elektroprovodnosti shchelochnosilikatnykh stekol // Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena. Math. Mat. Reiche. 1983. Bd. 32, H. 2/3. S. 317–329.
31. Filipovich V. N. Teoriya jelektroprovodnosti dvushchelochnykh silikatnykh stekol i poliwelechnoj effekt // Fiz. i him. stekla. 1980. T. 6. № 4. S. 369–382.
32. H'juz K., Izard D. O. Perenos ionov v steklah // Fizikajelektrolitov. Protsessy perenosa v tverdyh elektrolitah / Pod red. Dzh. Hladika. M.: Mir, 1978. Gl. 10. S. 371–442.
33. Chebotareva T. E. Infkrasnye spektry dvushchelochnykh silikatnykh stekol / T. E. Chebotareva, V. S. Molchanov, A. A. Pronkin // ZhPS. 1966. T. 5. Vyp. 2. S. 241–250.
34. Shahparonova T. S. Spektroskopicheskoe issledovanie stekol sistem: DIs. ... kand. him. nauk. SPb., 1991. 152 s.
35. Bershtein V. A. Structure peculiaritie of mixed alkali silicate glasses / V.A. Bershtein, V.V. Gorbahev, V.M. Egorov // J. Non-Crystalline Solids. 1980. V. 38/39. Part 1. P. 141–146.
36. Day D. E. Mixed alkali glasses — their properties and uses // J. Non-Crystalline Solids. 1976. V. 21. N 3. P. 343–372.
37. Dietzel H. On the so-called mixed alkali effect // Phys. Chem. Glasses. 1983. V. 24. N 6. P. 172–180.
38. Hakim R. M. On the mixed alkali effect in glasses / R. M. Hakim, D. R. Uhlmann // Phys. Chem. Glasses. 1967. V. 8. N 5. P. 174–177.
39. Hayward F. J. The mixed alkali effect in aluminosilicate glasses. Part 1. The join $\text{SiO}_2 - (\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ // Phys. Chem. Glasses. 1976. V. 17. N 3. P. 54–61.
40. Isard J. O. The mixed alkali effect in glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1969. V. 1. N 3. P. 235–261.
41. Jain M. Impurity alkali diffusion in sodium-cesium silicate glasses / M. Jain, N. L. Peterson // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. V. 66. N 3. P. 174–176.
42. Jain H. The mixed alkali effect in lithium-sodium borate glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1984. V. 64. N 3. P. 335–349.
43. Jain H. Traser diffusion and electrical conductivity in sodium-cesium silicate glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1983. V. 55. N 2. P. 283–300.
44. Moynihan C. T. Mixed alkali effect in hydrate melts // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 126. N 12. P. 2144–2149.
45. Rouse G. B., Jr. Mixed alkali glass spectra and structure / G. B. Rouse, Jr., P. J. Miller, V. M. Risen, Jr. // J. Non-Crystalline Solids. 1978. V. 28. N 2. P. 193–207.
46. Shelby J. E. Thermal expansion in mixed-alkali germanate glasses // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. N 1. P. 193–196.
47. Sheybany H.-A. De la structure des verres alkalinosilicates mixtes // Verres et réfr. 1948. V. 2. N 3. P. 127–145.
48. Terai R. The mixed alkali effect in the $\text{Na}_2\text{O K}_2\text{O SiO}_2$ glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1971. V. 6. N 2. P. 121–135.